

Thèse

PRESENTEE PAR

Raymond BREC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE
DES AMIDOALUMINATES ALCALINS

Soutenue le 19 Juin 1970

M. J. ROUXEL.....	}	Président
MM. A. CHRETIEN		
P. HAGENMULLER	}	Membres invités
Mme S. HERPIN		
M. M. TOURNOUX	}	Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555016_0028

Thèse

PRESENTEE PAR

Raymond BREC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE CHIMIQUE ET STRUCTURALE
DES AMIDOALUMINATES ALCALINS

Soutenue le 19 Juin 1970

M. J. ROUXEL.....	}	Président
MM. A. CHRETIEN		
P. HAGENMULLER	}	Membres invités
Mme S. HERPIN		
M. M. TOURNOUX	}	Examineurs



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I .- Préparation des tétraamidoaluminates alcalins	
$\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$	7
I - Mode opératoire	8
II - Analyse des produits obtenus	12
1 - Méthodes de dosage	12
2 - Résultats	14
III- Autres modes de préparation des amidoaluminates ...	17
1 - Ammoniolysé d'un aluminohydrure alcalin.....	19
2 - Utilisation de l'hydrure d'aluminium	20
3 - Mise en œuvre de l'iodure d'aluminium	20
4 - Emploi de triéthylaluminium	20
IV- Conclusion	22
CHAPITRE II .- Caractérisation structurale des amidoaluminates alcalins	
$\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$	27
A - Etude par voie radiocristallographique	27
I - Etude des cristaux d'amidoaluminate de lithium	28
II - Etude des cristaux d'amidoaluminate de sodium	31
III- Etude des monocristaux d'amidoaluminate de po-	
tassium	32
1 - Caractérisation de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \alpha$	32
2 - Etude de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4 \beta$	35
IV- Etude des monocristaux de l'amidoaluminate de rubi-	
dium	35
V - Etude des monocristaux d'amidoaluminate de césium	36

B — Etude par spectrométrie infra-rouge	45
I — Techniques opératoires	46
II — Région allant de 4000 à 2000 cm^{-1}	47
1 — Amidoaluminate de sodium	48
2 — Amidoaluminate de potassium forme α	51
3 — Amidoaluminate de potassium forme β	51
4 — Amidoaluminate de lithium	52
5 — Amidoaluminate de rubidium et de césium	54
III — Région allant de 2000 à 200 cm^{-1}	56
1 — Vibrations de déformation du groupement NH_2^-	56
2 — Vibrations du squelette	57
IV — Conclusions	57
CHAPITRE III. — Structure de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$	63
I — Structure de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$	63
II — Structure de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme β	74
CHAPITRE IV. — Dégradation thermique des amidoaluminates alcalins $\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$	79
I — Décomposition thermique de l'amidoaluminate de lithium	79
II — Dégradation thermique de l'amidoaluminate de sodium	81
III — Dégradation thermique des amidoaluminates de potassium et de rubidium	83
IV — Dégradation thermique de l'amidoaluminate de césium	84
V — Spectrométrie d'absorption infra-rouge	88
CHAPITRE V. — Réactions acido-basiques au sein de l'ammoniac liquide, l'amidure d'aluminium, le pentaamidoaluminate de sodium	93
A — L'amidure d'aluminium	93
B — Le pentaamidoaluminate $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et son homologue $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$	96
I — Obtention de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$	97
II — Spectre d'absorption infra-rouge de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$	98
III — Dégradation thermique de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$	105
IV — Structure de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$	107
CHAPITRE VI. — Considérations physico-chimiques sur les tétraamidoalu- minates ; Liaison métal-azote dans les amidoaluminates ; Etude par R.M.N. des tétraamidoaluminates	119
A — Liaison métal-azote dans les amidoaluminates	119
B — Etude par R.M.N. des tétraamidoaluminates	124
CONCLUSION	129
BIBLIOGRAPHIE	133

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale A de la faculté des Sciences de Nantes.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur ROUXEL pour l'attention de chaque instant qu'il a portée à notre travail, et pour ses conseils toujours judicieusement prodigués.

Monsieur le Professeur CHRETIEN de la Sorbonne, Monsieur le Professeur HAGEN-MULLER de la Faculté des Sciences de Bordeaux, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse : nous les prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous exprimons notre gratitude à Madame HERPIN et à Monsieur NOVAK pour avoir bien voulu nous accueillir dans leurs services de cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris et de spectrométrie infrarouge de l'Institut du C.N.R.S. de Vitry-Thiais. Nous remercions Madame HERPIN d'avoir accepté de juger notre travail.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur TOURNOUX pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos études et pour sa participation à notre jury de thèse.

Que tous mes camarades de laboratoire, et plus particulièrement Mlle BRISSEAU et M. PALVADEAU, Monsieur GALY Maître de Recherches au service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, Monsieur MECHIN du laboratoire de Monsieur le Professeur MARTIN à Nantes, veuillent bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour leur amicale et fructueuse collaboration.

Nous tenons à associer également à nos remerciements le personnel technique de la Faculté des Sciences de Nantes, et particulièrement Monsieur BARBIN, sans qui de nombreuses manipulations n'auraient pu être menées à bien.

INTRODUCTION

Une étude parallèle, entre réactions dans l'ammoniac liquide et réactions en milieu aqueux, est souvent développée de façon très classique dans les ouvrages de Chimie Minérale.

Il est certain qu'une approche théorique peut effectivement être menée de façon sensiblement identique dans les deux cas.

Il est certain également qu'il existe une solution de continuité entre amidures, imidures et nitrures métalliques et que cette filiation n'est pas différente de celle qui relie hydroxydes, oxyhydrates et oxydes métalliques.

Cependant, si l'on se réfère à la somme considérable de travaux consacrés aux hydroxydes métalliques et à leurs dérivés, il apparaît clairement que la chimie des amidures correspondants est, à quelques rares exceptions près, très loin d'être aussi développée.

La raison essentielle de cette disparité réside sans doute dans les difficultés considérables attachées à l'obtention et à la conservation des amidures et

imidures métalliques. A l'exception de ceux qui correspondent à des éléments solubles dans l'ammoniac liquide, les amidures métalliques dérivent en effet, le plus souvent, de complexes et délicates réactions d'ammoniolyse. Les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide à basse température ou sous pression, le mauvais état de cristallisation et l'instabilité des phases obtenues, justifient et expliquent tout à la fois, le faible développement de nos connaissances dans le domaine des amidures et imidures métalliques.

La chimie des composés de l'aluminium, si riche par ailleurs, ne fait pas exception dans ce domaine : l'amidure $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$, mentionné pour la première fois par Bergstrom (1) en 1928, puis par W. Taylor, E. Griswold et J. Kleinberg (2) en 1954 et enfin par E. Wiberg et A. May (3) en 1955, n'a jamais été isolé, cependant qu'on ne trouve que des indications toutes qualitatives dues à Bergstrom (4) (5) et A. Finholt (6) sur l'existence d'amidoaluminates.

Les nombreux travaux consacrés aux hydroxoaluminates (7) (8), l'existence de chloroaluminates (9) (10) et de fluoaluminates (11) (12) susceptibles de fournir des termes de comparaison, aussi bien pour une étude chimique comparative que pour une filiation structurale éventuelle, conféraient un intérêt tout particulier à la préparation et à l'étude chimique et structurale d'amidoaluminates.

Dans la première partie de ce travail (Chapitre I), nous nous sommes d'abord attachés à définir les meilleures conditions d'obtention d'amidoaluminates alcalins $\text{M Al}(\text{NH}_2)_4$. Nous avons accordé une grande importance à ce premier point : le développement de la chimie des amidures et imidures métalliques est lié dans une large mesure à la possibilité pour le chimiste de disposer de méthodes de préparations simples, reproductibles, ayant fait la preuve de leur caractère général.

L'étude structurale développée ensuite (Chapitres II et III) revêtait un double intérêt. D'une part, aucune structure de dérivés de ce type n'est connue. Les amidochromites alcalins $M Cr (NH_2)_4$ obtenus par Schmitz-Dumont (13) sont amorphes aux rayons X, les imidovanadites $MV (NH_2)_2$ (14) ont la même particularité. L'amidostannate $K_2 Sn (NH_2)_6$ (15) n'a fait l'objet que d'une détermination de maille cristalline. Il en est de même de $M Be (NH_2)_3$ ($M = Na, K$) (16), $M_2 Mg (NH_2)_4$ ($M = Na, K$) (17) (18) ou $K_2 Mn (NH_2)_4$ (19). Les seules données structurales approfondies portant sur des amidures métalliques concernent les amidures alcalins (20) (21) (22) (23) et alcalinoterreux (24) (25). D'autre part, dans le cas particulier de la chimie de l'aluminium, la valeur du rayon ionique de l'ion NH_2^- , $r_{NH_2^-} = 1,71 \text{ \AA}$, permet d'envisager pour les amidoaluminates, dans un contexte structural, une position intermédiaire entre fluoaluminates et chloroaluminates. Or, si les chloroaluminates alcalins sont uniquement représentés par la formule $M Al Cl_4$, on connaît l'extrême souplesse des systèmes de fluoaluminates où des dérivés de types $M Al F_4$, $M_2 Al F_5$, $M_3 Al F_6$, $M_5 Al F_{14}$ (11) (12) traduisent des arrangements structuraux différents d'un même polyèdre de coordination, l'octaèdre $Al F_6^{---}$. Ceci devait nous déterminer à rechercher de nouveaux types d'amidoaluminates. Le Chapitre V rend compte des résultats obtenus dans ce domaine.

Les indications sur la nature de la liaison métal-azote en chimie minérale sont encore très imprécises. Elles dérivent le plus souvent d'une étude physicochimique des nitrures métalliques. Une classification de ces dérivés en nitrures ioniques, covalents, interstitiels ou à caractère métallique, maintes fois proposée, demeure fort imparfaite, ne serait-ce qu'en raison de l'impossibilité de fixer une frontière définie entre composés appartenant à des catégories différentes.

La synthèse d'amidures métalliques peut constituer une nouvelle possibilité d'augmenter notre connaissance de la liaison métal-azote. Les indications sur la nature de cette liaison dérivent alors d'études menées par spectrométrie infra-rouge. P. Hagenmuller et P. Bouclier (25) ont montré récemment que, si les structures cristallines sont connues, les spectres d'absorption infrarouge peuvent être utilisés avec profit dans ce but. Les renseignements obtenus concernent soit les vibrations métal-azote, soit les vibrations azote-hydrogène des groupements NH^{--} , NH_2^- ou NH_3 . Les vibrations métal-azote, vibrations de squelette, qui se produisent aux basses fréquences conduisent directement à des indications précieuses sur la liaison métal-azote, à la condition que la distance M-N soit connue. Les diverses vibrations N-H sont quant à elles influencées par la liaison M-N contigüe et de ce fait peuvent aussi renseigner, indirectement toutefois, sur la nature de cette liaison. On peut d'ailleurs faire dériver de ceci des renseignements précieux sur la liaison M-N dans les amidures et imidures fort nombreux dont la structure demeure inconnue.

Ces remarques expliquent l'intérêt que nous avons cru devoir porter à l'étude des amidoaluminates par spectrométrie infra-rouge (Chapitres II et VI).



CHAPITRE I

PREPARATION DES TETRAAMIDOALUMINATES ALCALINS



Des amidoaluminates doivent logiquement résulter de l'attaque de l'amidure d'aluminium par des solutions d'amidures alcalins dans l'ammoniac liquide. En mettant en œuvre un tel processus, on suivrait en effet une démarche tout à fait parallèle à celle qui consiste à préparer des hydroxoaluminates par voie humide, par dissolution de l'hydroxyde d'aluminium en milieu basique.

Ce schéma, apparemment très simple, présente cependant l'inconvénient de faire jouer un rôle fondamental à l'amidure d'aluminium. Or, $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$, extrêmement instable, est d'obtention très délicate : les formes partiellement dégradées obtenues par Wiberg (3) ou Kleinberg (2) résultent de processus complexes se déroulant à basse température.

Aussi, nous inspirant au contraire de remarques de Bergström (4) (5) (16) (17) (19) sur le comportement de certains métaux vis-à-vis des solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, nous avons suivi une démarche inverse, préparant directement des amidoaluminates, pour obtenir ensuite, par réaction acido-basique, l'amidure $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$. Bergström a signalé en effet que l'aluminium est attaqué par les solutions de sodium et de potassium dans l'ammoniac liquide, en donnant des produits de formule globale $\text{Al}(\text{NH}_2)_2 \text{NHM}$, NH_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). Cependant, cet auteur ne soumettait ces dérivés à aucune étude chimique ou structurale.

Nous nous sommes attachés, dans un premier stade, à étudier de façon systématique le comportement d'aluminium métallique en présence des différentes solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide.

Dans une seconde étape, nous avons tenté une transposition à l'aluminium de méthodes utilisées avec succès par différents auteurs dans des circonstances comparables et en particulier lors de l'élaboration de $K Cr (NH_2)_4$ (13), de $K V (NH)_2$ (14) et de $K_2 Ti (NH_2)_6$ (26) par Schmitz Dumont.

I — MODE OPERATOIRE

Nous avons constaté que les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide réagissent effectivement avec l'aluminium métal.

Mais, pour des réactions effectuées dans l'ammoniac liquide à $-36^\circ C$, la quantité de produit obtenue est très faible. Elle peut être considérablement augmentée en effectuant les réactions en tubes scellés de "Pyrex", à la température ordinaire. Nous avons utilisé à cet effet des tubes en forme de T permettant d'isoler directement les dérivés sans qu'ils aient été à aucun moment en contact avec l'extérieur (fig. 1).

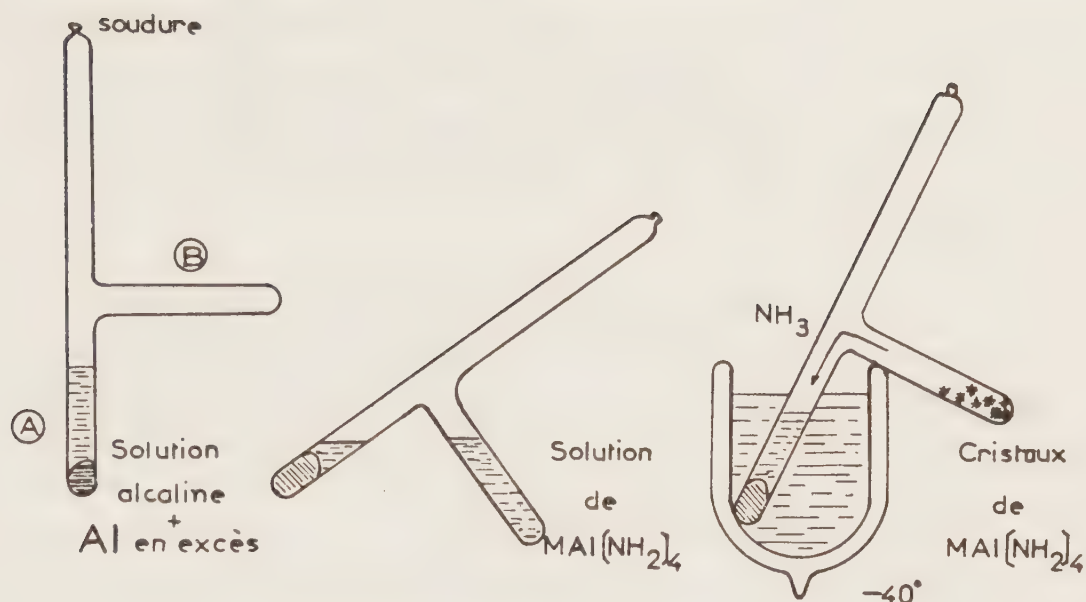


Fig.1 — Tubes scellés utilisés pour la préparation des amidoaluminates.

Dans la partie A se produit, à la température ordinaire, l'attaque d'aluminium métallique par la solution d'alcalin dans l'ammoniac liquide. Nous utilisons des solutions dans lesquelles l'aluminium est mis en œuvre dans un rapport atomique Al/alcalin égal à trois. Les solutions initialement de teinte bleu sombre, sont décolorées d'autant plus rapidement que l'alcalin est moins électropositif (quelques jours dans le cas du lithium, quelques semaines pour le césium). Ceci constitue une différence considérable vis-à-vis du processus de formation des amidures alcalins à partir des solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide : l'ordre dans lequel se font les décolorations est alors inverse. Nous reviendrons sur cette remarque en fin de ce chapitre pour tenter d'interpréter le mécanisme réactionnel.

Lorsque la décoloration s'est produite, on fait passer par basculement la solution limpide, dans laquelle baigne un excès d'aluminium, de A dans la branche B.

Un gradient de température établi alors entre A et B, permet de recon-denser l'ammoniac en A. ($B \Longrightarrow +20^{\circ} \text{C}$, $A \Longrightarrow -40^{\circ} \text{C}$). Au fur et à mesure de l'évaporation de l'ammoniac, des cristaux translucides se dé- posent en B. Le scellement de cette branche permet d'isoler les produits formés sans qu'ils aient jamais été en contact avec l'humidité atmosphé- rique. Cette précaution est capitale en raison de l'extrême hygroscopicité des composés obtenus.

La nécessité d'éviter toute trace d'humidité nous oblige par ailleurs à uti- liser de l'ammoniac rigoureusement desséché. A cette fin, avant d'être condensé dans le tube en T placé en bout d'appareillage (figure 2), le gaz NH_3 traverse un circuit de dessication contenant des colonnes à po- tasse et des pièges à sodium. Le métal, distillé au préalable, est contenu dans une petite ampoule scellée. Cette ampoule, introduite dans le tube, avec l'aluminium, avant la condensation d'ammoniac, ne sera brisée qu'après scellement de ce tube.

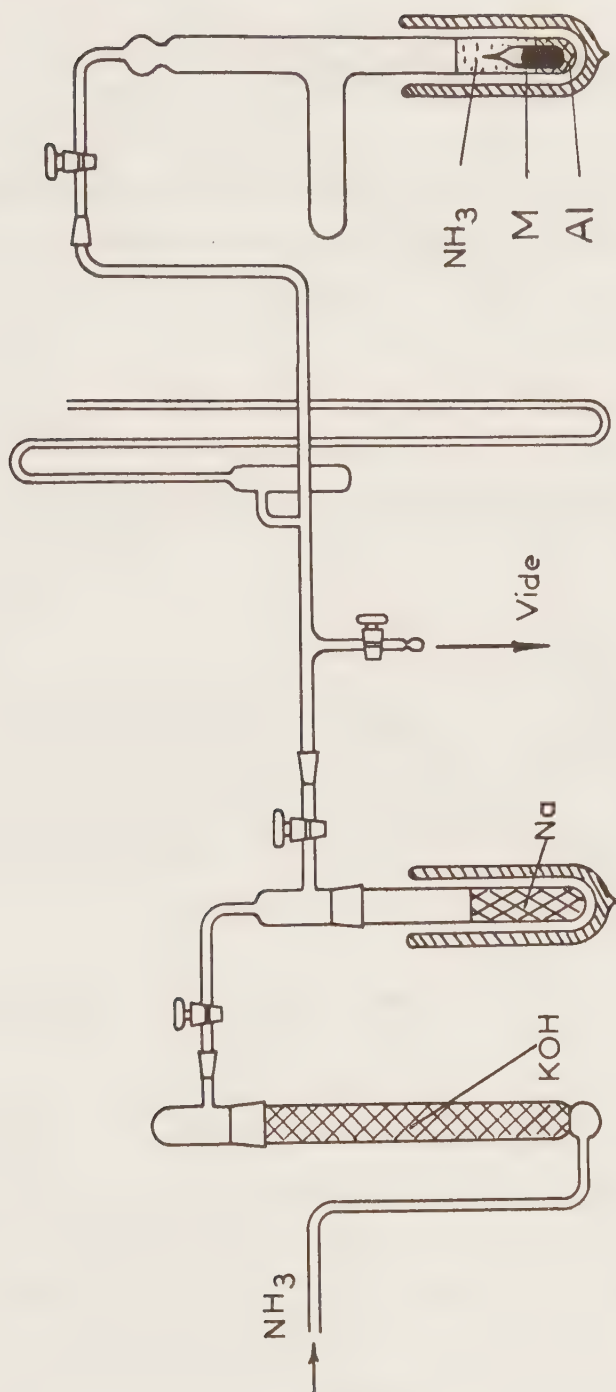


Fig. 2. — Remplissage des tubes réactionnels.

II — ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Les tubes scellés contenant les produits de réaction, isolés comme il a été dit plus haut, sont ouverts en boîte sèche. Les produits obtenus sont alors soumis à l'analyse chimique.

I — Méthodes de dosage

Les poudres cristallines recueillies sont hygroscopiques et très solubles dans les acides dilués.

a) — Alcalins et aluminium

La mise en solution de ces composés effectuée sans précaution s'accompagne de projections abondantes. Pour éliminer d'éventuelles causes d'erreur, nous laissons une quantité connue de produit s'hydrolyser lentement au contact de l'humidité atmosphérique ; la poudre peut alors être mise en solution dans l'acide chlorhydrique 5 N sans perte de produit.

L'alcalin et l'aluminium sont dosés sur des parties aliquotes de la solution.

Dosage de l'aluminium

L'aluminium peut être dosé par voie gravimétrique en précipitant l'hydroxyde en milieu de pH 4-6 et en calcinant pour obtenir Al_2O_3 . Une méthode complexométrique plus récente, donne des résultats aussi précis tout en étant nettement plus rapide. Nous avons employé très souvent ce dernier procédé dont nous donnons le mode opératoire : la solution peut contenir jusqu'à 50 mg

d'aluminium ; on ajuste à pH 2-3 à l'aide d'acide nitrique, puis on ajoute 25 ml d'E.D.T.A. (sel dissodique de l'acide éthylène-diamine tétracétique) en solution 0,1 molaire. Après addition de 30 à 50 mg d'une trituration d'orangé de xylénol (1 g d'orangé de xylénol trituré avec 100 g de nitrate de potassium), on titre en retour avec une solution décimolaire de nitrate de zinc jusqu'à virage très net du jaune au rouge.

Dosage des alcalins

Les alcalins sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Les solutions étalons doivent contenir la même proportion d'aluminium afin de corriger tout effet d'interférence.

Tous les métaux alcalins peuvent ainsi être dosés en utilisant les fenêtres de longueurs d'ondes suivantes : $\lambda_{Li} = 670,8 \text{ m}\mu$, $\lambda_{Na} = 589 \text{ m}\mu$, $\lambda_K = 766 \text{ m}\mu$, $\lambda_{Rb} = 780 \text{ m}\mu$ et $\lambda_{Cs} = 852 \text{ m}\mu$. Cette méthode, très sensible, a l'avantage de n'exiger que de faibles quantités de produit.

b) Azote

La mise en solution doit être conduite avec beaucoup de précautions afin d'éviter toute perte d'ammoniac. A cet effet, une quantité connue de produit à analyser (environ 100 mg) est déposée, en boîte sèche, dans un tube rodé (fig. 3A). Celui-ci est emboîté dans un rodage muni d'un robinet (fig. 3B). L'ensemble est mis sous vide. On introduit alors lentement une solution d'acide chlorhydrique au 1/3 : les groupes aminés passent alors au stade de sel d'ammonium.

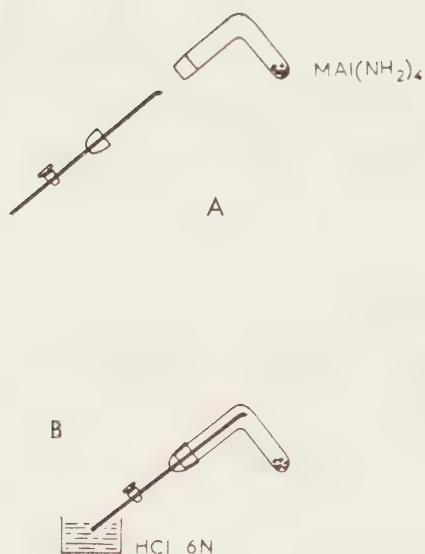


Fig.3. — Mise en solution des produits à analyser.

Dosage de l'azote

La liqueur ainsi obtenue est placée dans un ballon ; on y ajoute 30 ml de $\text{Na OH } 10 \text{ N}$ et on chauffe à ébullition ; NH_3 se dégage. On recueille l'ammoniac ainsi libéré dans un excès d'acide chlorhydrique titré. L'excès d'acide est ensuite dosé par une soude de normalité connue en présence de l'indicateur de Kjeldall.

2 — Résultats

Les pourcentages obtenus pour chaque dosage sont indiqués et comparés aux valeurs théoriques calculées pour une formule $\text{MAI}(\text{NH}_2)_4$.

a) - Cas du lithium

Le produit de réaction se présente sous la forme de petits cristaux translucides. Les résultats des dosages sont indiqués ci-dessous : ils sont en très bon accord avec les valeurs théoriques calculées dans l'hypothèse d'une formule $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$:

	Li	Al	N
% trouvé	7,4	28,1	56,5
% théorique	7,1	27,6	57,1

$$\frac{\text{Li}}{\text{Al}} = 1,02$$

b) - Cas du sodium

Les cristaux affectent la forme de plaquettes très fines de grandes dimensions. Ces plaquettes se clivent facilement en très fines lamelles. Les rapports atomiques correspondent à la formule $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$:

	Na	Al	N
% trouvé	20,4	23,6	48,5
% théorique	20,2	23,7	49,1

$$\frac{\text{Na}}{\text{Al}} = 1,01$$

c) - Cas du potassium

Les préparations réalisées dans le cas du potassium mènent à des cristaux en forme de tablettes rectangulaires. Les analyses permettent encore d'avancer la formule $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$:

	K	Al	N
% trouvé	30,2	21,0	42,4
% théorique	30,0	20,7	43,0

$$\frac{K}{Al} = 0,99$$

d) - Cas du rubidium

Le produit obtenu est une poudre microcristalline. Les résultats des dosages comparés aux valeurs théoriques déduites de la formule $Rb Al(NH_2)_4$ sont les suivants :

	Rb	Al	N
% trouvé	48,0	15,0	31,5
% théorique	48,4	15,3	31,7

$$\frac{Rb}{Al} = 1,01$$

e) - Cas du césium

On obtient dans ce cas des cristaux rectangulaires de faible épaisseur. Les résultats de l'analyse confirment encore la formule $Cs Al(NH_2)_4$:

	Cs	Al	N
% trouvé	58,2	11,7	24,1
% théorique	59,3	12,0	25,0

$$\frac{Cs}{Al} = 1,01$$

Pour chaque dérivé, un grand nombre de préparations ont été réalisées. La constance du rapport atomique métal alcalin/aluminium exclut dans tous les cas la présence d'amidure alcalin. Les raies caractéristiques des amidures al-

calins sont par ailleurs totalement absentes des diagrammes de poudre Debye - Scherrer qui ont été réalisés. Les spectres X des divers dérivés $M Al(NH_2)_4$ sont regroupés au chapitre II dans le cadre de l'étude structurale.

Il convient par ailleurs de remarquer que les deux formules équivalentes $M Al(NH_2)_4$ et $Al(NH_2)_2 NHM, NH_3$ étaient à priori également possibles. Bergström préconisait d'ailleurs la seconde représentation pour le dérivé du sodium. Afin de préciser la nature des groupements azotés une étude par spectrométrie infra-rouge a été réalisée. Le détail de cette étude est relaté au chapitre II. A ce stade de notre travail, le résultat essentiel apporté par l'étude infra-rouge est la confirmation de la formule $M Al(NH_2)_4$. Aucune bande attribuable, soit à l'ammoniac, soit au groupement imine, ne se manifeste.

III — AUTRES MODES DE PREPARATION DES AMIDOALUMINATES

Un certain nombre de travaux concernant les amidures métalliques utilisent comme point de départ, soit des dérivés solubles dans l'ammoniac liquide et notamment des nitrates, soit des dérivés dont l'ammoniolysé est généralement considérée comme aisée, c'est le cas des iodures, des sulfocyanures et des hydrures en particulier.

Schmitz - Dumont (27) obtient ainsi l'amidure $Cr(NH_2)_3$ par action au sein de l'ammoniac du nitrate de chrome III hexammine sur l'amidure de potassium :



Le même auteur prépare $K Ti(NH)_2$ par ammoniolyse de $K_3Ti(SCN)_6$



Fowles (28) a étudié le comportement d'un grand nombre d'halogénures métalliques en présence de NH_3 liquide. On peut rappeler en particulier le cas remarquable de $Ti Cl_4$ qui mène à $Ti (NH_2)_4$ par une série d'équilibres successifs :



Billy (29), Lang et Chrétien (30), par action de NH_3 sur les halogénures de silicium, concluent à la formation à $-80^\circ C$ de silicidiimide selon la réaction : $Si X_4 + 6 NH_3 \longrightarrow Si N_2H_2 + 4 NH_4 X$

De tous les halogénures, il est bien connu que ce sont les iodures qui se prêtent le plus facilement à l'ammoniolyse. Toutefois, nous devons constater que dans ce cas, la réaction ne se limite pas en général à la formation d'un amidure et que par ailleurs, s'il y a plusieurs liaisons métal-halogène, le phénomène n'atteint pas en général toutes ces liaisons. Par exemple, alors que $Ti Cl_4$ mène à $Ti (NH_2)_4$, $Ti I_4$ conduit à un produit de formule $(NH_4)_2 Ti I_3 (NH_2)_3$ (28). S'il n'y a qu'une seule liaison métal halogène dans un édifice, on peut considérer cependant que l'iode représente le cas le plus favorable pour l'obtention de l'amidure : $Al OI$, $Al SI$, $Al SeI$, $Al TeI$ mènent infiniment plus facilement à $Al ONH_2$, $Al SNH_2$, $Al SeNH_2$ ou $Al TeNH_2$ que ne le font $Al O Cl$, $Al S Cl$, $Al Se Cl$, $Al Te Cl$ (31) (32).

La préparation d'amidures métalliques se fait également dans certains cas à partir d'organométalliques : l'exemple le plus connu est celui de la préparation de l'amidure $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ par action de l'ammoniac sur le zincdiethyl au sein de l'éther diéthylique (33).

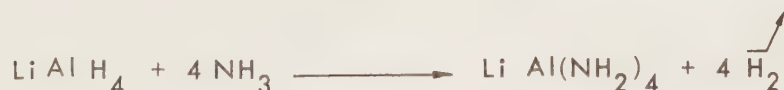


Nous inspirant de ces résultats, nous avons tenté une transposition à l'aluminium des divers procédés mis en œuvre avec succès dans les circonstances que nous venons de rappeler.

1 - Ammoniolysé d'un aluminohydrure alcalin

L'action de l'ammoniac liquide sur les aluminohydrures M Al H_4 a été étudiée dans le cas des dérivés du lithium et du sodium, à température ordinaire, en tube scellé. On isole, par la méthode déjà décrite, un produit cristallisé dont le spectre X et l'analyse confirment qu'il s'agit du même composé que celui obtenu par action directe de l'alcalin en solution dans NH_3 liquide sur l'aluminium métallique.

La réaction, immédiate, s'écrit donc par exemple :



A.E. Finholt (34) avait d'ailleurs montré, par la détermination de la quantité d'hydrogène dégagé, mais sans isoler aucun produit, que l'ammoniolysé des hydrures M Al H_4 était totale.

2 - Utilisation de l'hydruure d'aluminium

Mis en présence d'une solution d'un amidure alcalin dans l'ammoniac liquide, l'hydruure Al H_3 conduit également à un amidoaluminate.



La réaction se produit à -36°C dans l'ammoniac liquide. Cependant, des dérivés bien cristallisés ne se forment que lors d'opérations menées à la température ordinaire en tubes scellés, selon les conditions déjà décrites.

3 - Mise en œuvre de l'iodure d'aluminium

W.L. Taylor (35) a montré que l'ammoniolysé de l'iodure Al I_3 n'est jamais complète. Opérant à -36°C dans l'ammoniac liquide, il obtient un composé auquel il attribue la formule $\text{Al(NH}_2)_2 \text{I}$, $\text{Al (NH}_2)_3$.

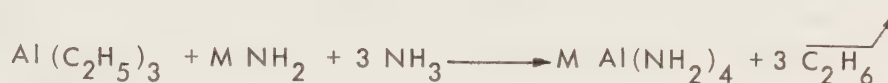
Nous nous sommes attachés à modifier les conditions opératoires en opérant notamment en tubes scellés à la température ordinaire. Nous n'avons pu en aucun cas améliorer dans le sens désiré les résultats de W.L. Taylor : à chaque fois le produit obtenu contenait de l'iode et les rapports atomiques confirmaient les travaux de cet auteur. L'iodure d'ammonium est présent par ailleurs dans toutes les préparations, et son élimination, par de multiples lavages à l'ammoniac liquide, est très délicate.

4 - Emploi de triéthylaluminium

Le triméthylaluminium $\text{Al(CH}_3)_3$ et le triéthylaluminium $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ se forment aisément par action sur le métal, à 100°C , de l'alcoyl-mercure corres-

pendant (36). Nous avons préparé $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, plus stable que $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Par distillation à 207°C , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ formé, est séparé du milieu réactionnel.

A -36°C , $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ réagit vivement avec les solutions d'amidures alcalins dans l'ammoniac liquide pour conduire aux amidoaluminates selon :



Cette méthode est donc utilisable pour préparer les amidoaluminates. Cependant sa mise en œuvre s'avère très délicate. Le triéthylaluminium est à la température ordinaire un liquide spontanément inflammable, extrêmement hygroscopique et dont toute manipulation doit se faire en atmosphère exempte d'oxygène et d'humidité.

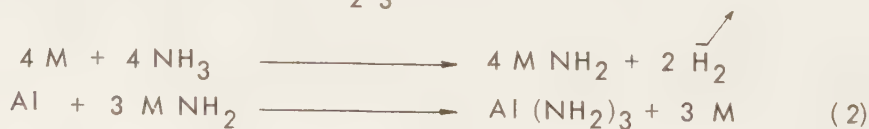
A la suite de ces investigations, il apparaît que divers procédés sont utilisables en vue de la préparation des amidoaluminates. Cependant l'interaction directe aluminium métal – solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide présente d'incontestables avantages sur toutes les autres méthodes :

- elle évite toute préparation préalable de l'un des produits mis en œuvre ;
- l'appareillage nécessaire est extrêmement réduit ;
- elle mène à des produits purs ;
- elle permet l'obtention de monocristaux.

IV - CONCLUSION

L'aluminium métallique réagit donc avec les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide pour mener à des amidoaluminates. Il est difficile de rendre compte du mécanisme réactionnel responsable de la formation des amidoaluminates. Dans le cas du lithium, les solutions du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sont assez stables : en l'absence de catalyseurs, des solutions de même concentration que celles que nous utilisons, placées dans les mêmes conditions, ne se décolorent en menant aux amidures qu'au bout de plusieurs semaines. On doit donc admettre que la formation d'amidoaluminate de lithium (quelques jours) se fait par attaque de l'aluminium par la solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide et non par la solution d'amidure. L'amidure de lithium est d'ailleurs pratiquement insoluble dans NH_3 liquide.

Dans le cas des dérivés du sodium, du potassium, du rubidium et du césium, l'interprétation est moins aisée. Les solutions des métaux alcalins dans NH_3 liquide se décolorent en quelques jours. La formation des amidures est donc bien plus rapide. Nous avons alors étudié le comportement d'aluminium métallique en présence de solutions d'amidures de sodium, potassium, rubidium et césium dans l'ammoniac liquide. Nous observons à chaque fois une coloration bleue qui se développe au voisinage de la plaque d'aluminium. Lorsque cette coloration a totalement disparu, la phase liquide est limpide et laisse déposer des cristaux d'amidoaluminate. Si l'aluminium est utilisé en large excès, l'amidure alcalin a totalement réagi. Nous pensons devoir retenir le schéma réactionnel suivant, identique à celui proposé par Bouclier dans le cas de $\text{K Be (NH}_2)_3$ (25).



que l'on peut ramener à :



et finalement :



Il nous semble donc possible d'admettre que dans le cas du sodium, du potassium, du rubidium et du césium, la formation de l'amidoaluminate a lieu, au moins pour une part, par attaque de l'aluminium par la solution d'amidure. On ne peut isoler l'amidure $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ au cours de ce processus. Le maintien de la coloration bleue au-delà du temps habituel de stabilité de la solution de l'alcalin s'explique alors par le déroulement de la réaction 2. Cette même réaction rend compte de la coloration bleue qui se développe au voisinage de plaquettes d'aluminium immergées dans les solutions d'amidure : l'alcalin régénéré s'ionise dans la solution et les électrons libérés déterminent la coloration.



CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE DES AMIDOALUMINATES ALCALINS $M \text{ Al}(\text{NH}_2)_4$

A - ETUDE PAR VOIE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les préparations des amidoaluminates alcalins $M Al(NH_2)_4$ menées en tubes scellés à la température ordinaire dans les conditions décrites, ont permis l'obtention de cristaux translucides se prêtant à une étude radiocristallographique.

On peut considérer que nous avons réalisé en quelque sorte une synthèse ammoniothermale de monocristaux.

Les filtrations faites à $-36^{\circ}C$ dans l'ammoniac liquide, et non plus à la température ordinaire, mènent également, par évaporation très lente de l'ammoniac, à des cristaux. Ces cristaux sont très petits, peu nombreux et de moins bonne qualité que ceux obtenus à la température ordinaire. Nous les avons cependant étudiés, afin de rechercher l'existence éventuelle de formes allotropiques. On sait en effet que dans le domaine des amidures métalliques deux variétés ont été signalées dans plusieurs cas : l'amidure $K NH_2$, de symétrie monoclinique à la température ordinaire, se transforme à $50^{\circ} C$ en variété cubique de type $Na Cl$ (37), $Rb NH_2$ présente les deux formes isotopes des précédentes le point de transformation se situant à $40^{\circ} C$ (38), $Cs NH_2$ existe lui aussi sous deux formes allotropiques avec une symétrie quadratique au-dessous de $30^{\circ} C$ et une variété de type $Cs Cl$

au-dessus de cette température. Récemment enfin, Bouclier et Hagenmuller ont établi que $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ possède en plus de la forme α de type anatase, obtenue par action de l'ammoniac liquide sur le métal à 25°C , une forme β de type Na Cl lacunaire résultant de la décomposition à 50°C de l'ammoniacate de calcium $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ (25). Cette deuxième forme, métastable à la température ordinaire, redonne la première dès 80°C .

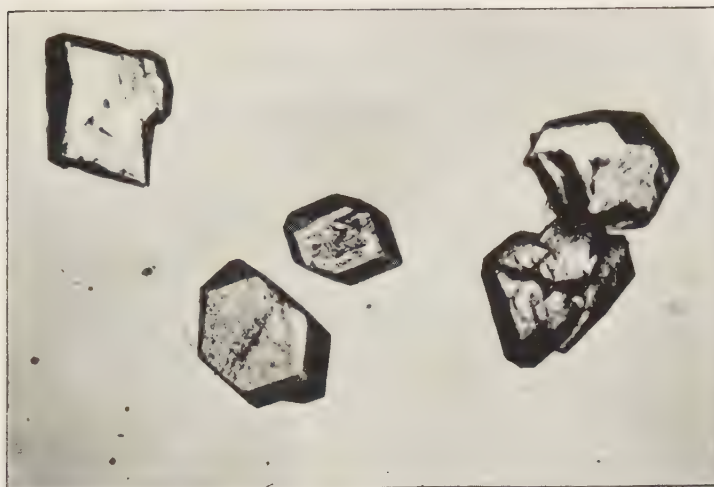
Dans tous les cas, les points de transformation se situent à température peu élevée et ceci nous engageait à comparer à chaque fois les formes obtenues à -36°C , aux formes préparées à température ordinaire.

I- ETUDE DES CRISTAUX D'AMIDOALUMINATE DE LITHIUM

Les petits cristaux translucides d'amidoaluminate de lithium (cliché A), introduits dans des tubes de Lindeman dont on scelle les extrémités, ont été étudiés selon les méthodes de Laue, de Bragg, de Buerger et de Weissenberg. Le rayonnement X utilisé était CuK_α pour les diagrammes de Laue, de Bragg et de Weissenberg, MoK_α pour les spectres de précession de Buerger.

L'étude révèle l'identité des cristaux obtenus à -36°C avec ceux qui sont préparés à la température ordinaire.

La reconnaissance des éléments de symétrie a été faite sur des spectres de Laue par transmission. Les diagrammes permettent de caractériser un réseau orthorhombique. Des clichés de Bragg, complétés par des diagrammes effectués à la chambre de précession de Buerger et à la chambre de Weissenberg permettent alors une détermination complète des paramètres de la maille élémentaire. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs des paramètres a , b , c sont les suivantes :



Cliché A - Cristaux de tétraamidoaluminate de lithium (grossissement : 20).

$$\begin{aligned} a &= 9,52 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 7,38 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 7,36 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau 1 donne le spectre de poudre avec les indexations des différentes distances interréticulaires. L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches permet de relever les conditions suivantes : les taches $h\ 0\ 0$, $0\ k\ 0$ et $0\ 0\ l$ n'existent que pour h , k ou $l = 2n$. Les tables internationales de cristallographie permettent d'en déduire que le groupe d'espace est $P2_12_12_1$.

La densité est mesurée selon une méthode basée sur la poussée reçue par un fluide, procédé mis au point par P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel (39). Nous avons utilisé le tétrachlorure de carbone. La valeur trouvée est $d = 1,30$. Cette valeur implique la présence de 4 motifs $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire. La densité calculée dans cette hypothèse est en effet $d_{\text{calc}} = 1,26$.

II. ETUDE DES CRISTAUX D'AMIDOALUMINATE DE SODIUM

Les cristaux d'amidoaluminate $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ présentent l'aspect de plaquettes translucides (cliché B). Les formes obtenues à -36°C et à la température ordinaire sont identiques. Les diagrammes de Laue ne permettent de reconnaître qu'un plan de symétrie : ceci est caractéristique du système monoclinique. Après affinage sur spectres de poudre, les valeurs des paramètres a , b , c et de l'angle β , déduites des diagrammes de précession et de Weissenberg sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 7,324 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 6,050 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 13,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \beta &= 94^{\circ},00 \pm 15' \end{aligned}$$

Le tableau II rend compte du diagramme de poudre de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ et des indexations des différentes distances interréticulaires. On observe que les taches $h\ 0\ l$ présentes sont telles que $l = 2n$, cependant que $k = 2n$ pour les taches $0\ k\ 0$. Ceci permet de caractériser le groupe d'espace $P2_1/c$. La densité mesurée ($d = 1,31$) correspond à quatre motifs $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 1,30$).

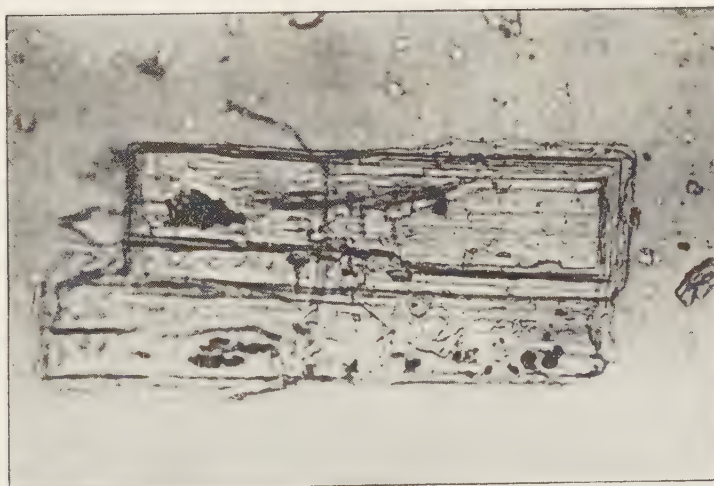
III— ETUDE DES MONOCRISTAUX D'AMIDOALUMINATE DE POTASSIUM

Dans le cas du dérivé du potassium les cristaux obtenus à -36°C présentent une symétrie différente de celle des échantillons obtenus en tubes scellés à la température ordinaire. Nous désignerons par β la variété basse température et par α la forme obtenue à température ordinaire. La variété α se transforme en β à $+40^{\circ}\text{C}$.

1 - Caractérisation de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$

Cette variété est de symétrie hexagonale. La détermination du paramètre c a été réalisée sur des diagrammes de Bragg. Le paramètre a résulte de clichés de précession et de Weissenberg. Après affinage, nous avons :

$$\begin{aligned} a &= 10,09 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 9,98 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$



Cliché B - Cristaux de tétraamidoaluminate de sodium (grossissement : 10)

Le tableau III donne l'indexation du spectre de poudre. Les cristaux n'étaient pas de qualité suffisante pour que l'on puisse avancer en toute certitude un groupe d'espace. La densité mesurée ($d_{\text{mes}} : 1,45$) est en accord avec la présence de six motifs $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ par cellule élémentaire ($d_{\text{calc}} = 1,47$).

2 - Etude de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4 \beta$

Les cristaux d'amidoaluminate de potassium préparés en tubes scellés à la température ordinaire se présentent sous la forme de tablettes translucides. Le réseau est de symétrie orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire, affinés grâce aux spectres de poudre, valent :

$$\begin{array}{rclcl} a & = & 11,36 & \pm & 0,01 \text{ \AA} \\ b & = & 8,85 & \pm & 0,01 \text{ \AA} \\ c & = & 6,146 & \pm & 0,006 \text{ \AA} \end{array}$$

Le spectre Debye-Scherrer de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4 \beta$ est donné dans le tableau IV. L'indexation des différentes distances interréticulaires fait apparaître les conditions d'existence suivantes : les taches $h k 0$ n'apparaissent que si $h = 2n$, les taches $0 k l$ que si $k + l = 2n$. Ceci permet de reconnaître le groupe d'espace Pnma . La densité, $d_{\text{mes}} = 1,40$, s'accorde parfaitement avec la présence de 4 groupements $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire ($d_{\text{calc}} = 1,40$).

IV- ETUDE DES MONOCRISTAUX DE L'AMIDOALUMINATE DE RUBIDIUM

Les cristaux translucides, sans forme remarquable, de $\text{Rb Al}(\text{NH}_2)_4$ possèdent un réseau orthorhombique. Les paramètres obtenus à l'aide des techniques

habituelles, ont après affinage les valeurs :

$$\begin{array}{rclcl} a & = & 10,48 & \pm & 0,01 \text{ \AA} \\ b & = & 10,48 & \pm & 0,01 \text{ \AA} \\ c & = & 5,406 & \pm & 0,005 \text{ \AA} \end{array}$$

Les valeurs égales trouvées pour a et b pourraient laisser supposer une symétrie quadratique. Cependant les diagrammes de Laue établissent sans ambiguïté que la symétrie est du type orthorhombique et non pas quadratique.

Le tableau V rend compte des différentes distances interréticulaires observées et des indices de Miller qui leur correspondent. La qualité insuffisante des clichés ne nous a pas permis de déterminer le groupe d'espace de $\text{Rb Al}(\text{NH}_2)_4$.

La densité mesurée, $d_{\text{mes.}} = 1,75$, $d_{\text{calc.}} = 1,78$, implique la présence de 4 motifs $\text{Rb Al}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire.

Dans le cas du rubidium les cristaux obtenus à -36°C sont identiques à ceux qui se forment en tubes scellés à température ordinaire.

V - ETUDE DES MONOCRISTAUX D'AMIDOALUMINATE DE CESIUM

Les cristaux obtenus à -36°C sont encore identiques à ceux qui se forment en tubes scellés à température ordinaire. Ces cristaux de forme régulière, rectangulaire, (cliché C) sont de faible épaisseur. Leur symétrie est quadratique. Les paramètres de la maille élémentaire valent :

$$\begin{array}{rclcl} a & = & 7,57 & \pm & 0,01 \text{ \AA} \\ c & = & 5,360 & \pm & 0,006 \text{ \AA} \end{array}$$



Cliché C - Cristaux de tétraamidoaluminate de Césium (grossissement : 5)



orthorhombique $P2_12_12_1$ $a = 9,52 \text{ \AA}$ $b = 7,38 \text{ \AA}$ $c = 7,36 \text{ \AA}$ $d = 1,30$ $Z = 4$							
d_{mes}	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	d_{mes}	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
5,82	$\left\{ \begin{array}{l} 5,82 \\ 5,83 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 101 \\ 110 \end{array} \right\}$	F	1,787	1,787	511	tf
4,76	4,76	200	ttf	1,760	$\left\{ \begin{array}{l} 1,755 \\ 1,757 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 114 \\ 422 \end{array} \right\}$	m
4,58	4,57	111	tF	1,723	$\left\{ \begin{array}{l} 1,720 \\ 1,719 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 240 \\ 332 \end{array} \right\}$	f
4,00	4,00	201	F	1,681	1,675	241	tf
3,69	$\left\{ \begin{array}{l} 3,69 \\ 3,68 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 020 \\ 002 \end{array} \right\}$	m	1,650	$\left\{ \begin{array}{l} 1,649 \\ 1,647 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 042 \\ 024 \end{array} \right\}$	ttf
3,52	3,51	211	tf	1,556	1,556	314	m
3,12	3,11	112	F	1,475	$\left\{ \begin{array}{l} 1,474 \\ 1,475 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 513 \\ 531 \end{array} \right\}$	f
2,92	$\left\{ \begin{array}{l} 2,91 \\ 2,92 \\ 2,91 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 202 \\ 220 \\ 301 \end{array} \right\}$	TF	1,456	$\left\{ \begin{array}{l} 1,455 \\ 1,458 \\ 1,454 \\ 1,455 \\ 1,458 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 404 \\ 440 \\ 602 \\ 620 \\ 150 \end{array} \right\}$	tf
2,716	$\left\{ \begin{array}{l} 2,708 \\ 2,711 \\ 2,710 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 212 \\ 221 \\ 311 \end{array} \right\}$	f	1,431	$\left\{ \begin{array}{l} 1,430 \\ 1,428 \\ 1,430 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 441 \\ 414 \\ 151 \end{array} \right\}$	f
2,610	2,606	022	f	1,411	$\left\{ \begin{array}{l} 1,410 \\ 1,409 \\ 1,406 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 250 \\ 243 \\ 205 \end{array} \right\}$	tf
2,380	2,380	400	tf	1,360	1,356	152	tf
2,280	$\left\{ \begin{array}{l} 2,286 \\ 2,285 \\ 2,286 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 222 \\ 312 \\ 321 \end{array} \right\}$	m	1,339	1,335	305	ttf
2,180	$\left\{ \begin{array}{l} 2,184 \\ 2,180 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 230 \\ 203 \end{array} \right\}$	m	1,287	1,282	533	tf
1,998	$\left\{ \begin{array}{l} 1,997 \\ 1,998 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 420 \\ 402 \end{array} \right\}$	tf	1,256	$\left\{ \begin{array}{l} 1,252 \\ 1,254 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 135 \\ 153 \end{array} \right\}$	tf
1,947	$\left\{ \begin{array}{l} 1,940 \\ 1,944 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 303 \\ 330 \end{array} \right\}$	tf	1,141	1,143	154	tf
1,930	1,930	421	tf	1,033	1,034	911	tf
1,881	$\left\{ \begin{array}{l} 1,877 \\ 1,876 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 223 \\ 313 \end{array} \right\}$	f				
1,847	$\left\{ \begin{array}{l} 1,845 \\ 1,840 \\ 1,844 \\ 1,840 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 040 \\ 004 \\ 510 \\ 501 \end{array} \right\}$	f				

TABLEAU I



monoclinique $P2_1/c$ $a = 7,324 \text{ \AA}$ $b = 6,050 \text{ \AA}$ $c = 13,18 \text{ \AA}$ $d = 1,31$ $Z = 4$ $\beta = 94^\circ$							
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
6,58	6,57	0 0 2	F	2,137	2,140	$\bar{1} 0 6$	tf
5,50	5,49	0 1 1	m	2,100	$\left\{ \begin{array}{l} 2,102 \\ 2,096 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 2 4 \\ \bar{2} 2 3 \end{array} \right\}$	tf
5,07	5,06	$\bar{1} 0 2$	m		$\left\{ \begin{array}{l} 2,063 \\ 2,060 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3} 1 3 \\ 0 1 6 \end{array} \right\}$	f
4,71	4,72	1 0 2	m	2,061	$\left\{ \begin{array}{l} 2,060 \\ 2,060 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 0 6 \end{array} \right\}$	
4,45	4,45	$\left\{ \begin{array}{l} 0 1 2 \\ \bar{1} 1 1 \end{array} \right\}$	TF	1,993	1,993	0 3 1	f
3,66	3,65	2 0 0	m		$\left\{ \begin{array}{l} 1,944 \\ 1,942 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 3 0 \\ \bar{2} 3 4 \end{array} \right\}$	f
3,55	3,55	0 1 3	m	1,942	$\left\{ \begin{array}{l} 1,941 \\ 1,940 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 2 5 \\ \bar{2} 0 6 \end{array} \right\}$	
3,29	3,29	$\left\{ \begin{array}{l} 0 0 4 \\ \bar{2} 0 2 \end{array} \right\}$	F				
3,11	$\left\{ \begin{array}{l} 3,12 \\ 3,10 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 1 3 \\ 2 0 2 \end{array} \right\}$	f	1,830	$\left\{ \begin{array}{l} 1,832 \\ 1,827 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 3 3 \\ 4 0 0 \end{array} \right\}$	F
3,025	3,025	0 2 0	F		$\left\{ \begin{array}{l} 1,797 \\ 1,794 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 2 2 \\ 0 1 7 \end{array} \right\}$	f
2,947	2,948	0 2 1	f	1,796	$\left\{ \begin{array}{l} 1,792 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4} 0 2 \end{array} \right\}$	
2,749	$\left\{ \begin{array}{l} 2,749 \\ 2,748 \\ 2,744 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 2 1 \\ 0 2 2 \\ \bar{1} 1 4 \end{array} \right\}$	f	1,768	$\left\{ \begin{array}{l} 1,769 \\ 1,765 \\ 1,765 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 1 7 \\ \bar{2} 3 0 \\ 3 3 1 \end{array} \right\}$	ttf
2,625	2,621	$\bar{2} 1 3$	m		$\left\{ \begin{array}{l} 1,747 \\ 1,746 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 2 6 \\ 2 1 6 \end{array} \right\}$	tf
2,537	2,533	$\bar{2} 0 4$	tf	1,744	$\left\{ \begin{array}{l} 1,742 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 3 1 \end{array} \right\}$	
2,481	2,477	2 1 3	f		$\left\{ \begin{array}{l} 1,720 \\ 1,719 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2} 3 2 \\ 0 3 4 \end{array} \right\}$	f
2,421	2,430	3 0 0	ttf	1,722	$\left\{ \begin{array}{l} 1,718 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4} 1 2 \end{array} \right\}$	
2,339	$\left\{ \begin{array}{l} 2,337 \\ 2,336 \\ 2,335 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3} 0 2 \\ \bar{2} 1 4 \\ \bar{1} 1 5 \end{array} \right\}$	f	1,703	$\left\{ \begin{array}{l} 1,706 \\ 1,702 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 5 \\ 6 2 1 \end{array} \right\}$	ttf
2,315	2,312	$\bar{2} 2 1$	ttf		$\left\{ \begin{array}{l} 1,663 \\ 1,662 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4} 1 3 \\ 4 1 2 \end{array} \right\}$	m
2,278	2,277	2 2 1	ttf	1,661	$\left\{ \begin{array}{l} 1,661 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 1 5 \end{array} \right\}$	
2,231	$\left\{ \begin{array}{l} 2,233 \\ 2,226 \\ 2,227 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 0 2 \\ 0 2 4 \\ \bar{2} 2 2 \end{array} \right\}$	tf	1,625	$\left\{ \begin{array}{l} 1,628 \\ 1,626 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \bar{1} 0 8 \\ \bar{3} 1 6 \end{array} \right\}$	ttf
2,201	$\left\{ \begin{array}{l} 2,203 \\ 2,201 \\ 2,190 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 1 1 \\ 2 1 4 \\ 0 0 6 \end{array} \right\}$	tf				
2,156	2,156	$\bar{1} 2 4$	tf				

TABLEAU II



hexagonal $d = 1,45$				$a = 10,09 \text{ \AA}$ $c = 9,98 \text{ \AA}$ $Z = 6$			
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	$h k l$	I
5,04	5,05	1 1 0	F	1,653	$\left\{ \begin{array}{l} 1,647 \\ 1,650 \\ 1,659 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 0 5 \\ 4 1 3 \\ 3 3 1 \end{array} \right\}$	m
4,50	4,50	1 1 1	F		1,580	1 1 6	m
3,55	3,55	1 1 2	F		1,517	4 1 4	m
2,90	2,91	3 0 0	tf	1,499	1,501	3 3 3	f
2,81	2,80	3 0 1	F	1,388	$\left\{ \begin{array}{l} 1,386 \\ 1,389 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 2 1 \\ 2 2 6 \end{array} \right\}$	f
2,77	2,78	1 1 3	F		$\left\{ \begin{array}{l} 1,380 \\ 1,372 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 1 5 \\ 1 1 7 \end{array} \right\}$	f
2,518	$\left\{ \begin{array}{l} 2,523 \\ 2,515 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 2 0 \\ 3 0 2 \end{array} \right\}$	f		1,291	5 2 3	tf
2,492	2,495	0 0 4	f	1,258	$\left\{ \begin{array}{l} 1,254 \\ 1,258 \\ 1,261 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 1 6 \\ 6 0 4 \\ 4 4 0 \end{array} \right\}$	tf
2,446	2,446	2 2 1	f		$\left\{ \begin{array}{l} 1,148 \\ 1,146 \\ 1,142 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 0 8 \\ 5 2 5 \\ 4 1 7 \end{array} \right\}$	tf
2,247	2,251	2 2 2	F		1,149	7 1 1	
1,912	1,907	4 1 0	tf	1,146			
1,858	1,856	1 1 5	f				
1,679	1,682	3 3 0	tf				

TABLEAU III



orthorhombique				Pnma				a = 11,36 Å				b = 8,85 Å				c = 6,146 Å			
d = 1,40				Z = 4															
d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	I	d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	I	d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	I	d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	I	d _{mes.}	d _{calc.}	h k l	I
5,69	5,69	2 0 0	F	2,213	2,213	0 4 0	m												
5,40	5,41	1 0 1	TF	2,177	2,177	3 3 1	tf												
4,61	4,61	1 1 1	f	2,094	2,092	1 3 2	f												
4,42	4,42	0 2 0	TF	2,062	2,062	2 4 0	tf												
4,18	4,17	2 0 1	F	2,047	2,048	1 4 1	f												
3,77	3,77	2 1 1	tf	1,940	1,942	4 3 1	tf												
3,50	3,49	2 2 0	m	1,926	{ 1,927 1,922 }	{ 2 0 3 5 2 1 }	tf												
3,42	3 4 2	1 2 1	m																
3,23	3 2 3	3 0 1	F	1,892	{ 1,895 1,888 }	{ 6 0 0 4 2 2 }	f												
3,035	{ 3,036 3,031 }	{ 2 2 1 3 1 1 }	f	1,855	{ 1,853 1,856 }	{ 6 1 0 3 3 2 }	f												
2,964	2,967	1 0 2	F	1,826	1,828	5 0 2	m												
2,841	2,843	4 0 0	F		{ 1,790 1,796 }	{ 5 1 2 0 4 2 }	f												
2,810	2,813	1 1 2	tf	1,796															
2,705	{ 2,703 2,707 }	{ 2 0 2 4 1 0 }	tf	1,768	{ 1,767 1,766 }	{ 2 2 3 3 1 3 }	m												
2,664	2,660	0 3 1	m	1,743	{ 1,746 1,742 }	{ 4 4 0 6 2 0 }	f												
2,612	{ 2,607 2,619 }	{ 3 2 1 2 3 0 }	F	1,712	1,712	2 4 2	tf												
2,586	2,580	4 0 1	m	1,691	1,688	5 2 2	f												
2,525	2,524	0 2 2	m	1,664	1,662	4 0 3	tf												
2,463	2,464	1 2 2	m	1,634	1,634	4 1 3	tf												
2,392	{ 2,387 2,392 }	{ 3 0 2 4 2 0 }	m	1,614	1,613	6 0 2	tf												
2,305	2,307	2 2 2	m																

TABLEAU IV



orthorhombique				$a = 10,48 \text{ \AA}$ $b = 10,48 \text{ \AA}$ $c = 5,406 \text{ \AA}$			
$d = 1,75$		$Z = 4$					
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
5,25	$\left\{ \begin{array}{l} 5,24 \\ 5,24 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 0\ 0 \\ 0\ 2\ 0 \end{array} \right\}$	m	1,709	$\left\{ \begin{array}{l} 1,705 \\ 1,705 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 5\ 1 \\ 5\ 3\ 1 \end{array} \right\}$	m
4,80	4,80	0 1 1	m		$\left\{ \begin{array}{l} 1,656 \\ 1,656 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 4\ 2 \\ 5\ 0\ 2 \end{array} \right\}$	
4,36	4,37	1 1 1	F	1,659	$\left\{ \begin{array}{l} 1,657 \\ 1,657 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 6\ 0 \\ 6\ 2\ 0 \end{array} \right\}$	m
3,71	3,70	2 2 0	F		$\left\{ \begin{array}{l} 1,657 \\ 1,657 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6\ 2\ 0 \\ 6\ 2\ 0 \end{array} \right\}$	
3,54	3,54	2 1 1	m	1,532	1,531	2 3 3	tf
2,828	$\left\{ \begin{array}{l} 2,825 \\ 2,825 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 3\ 1 \\ 3\ 1\ 1 \end{array} \right\}$	F	1,582	$\left\{ \begin{array}{l} 1,583 \\ 1,583 \\ 1,579 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 3\ 3 \\ 3\ 1\ 3 \\ 5\ 2\ 2 \end{array} \right\}$	m
2,701	2,703	0 0 2	m		$\left\{ \begin{array}{l} 1,470 \\ 1,467 \\ 1,467 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4\ 1\ 3 \\ 0\ 6\ 2 \\ 6\ 0\ 2 \end{array} \right\}$	
2,620	$\left\{ \begin{array}{l} 2,617 \\ 2,620 \\ 2,620 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 0\ 2 \\ 0\ 4\ 0 \\ 4\ 0\ 0 \end{array} \right\}$	m	1,467	$\left\{ \begin{array}{l} 1,456 \\ 1,453 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 3\ 3 \\ 1\ 6\ 2 \end{array} \right\}$	tf
2,402	$\left\{ \begin{array}{l} 2,402 \\ 2,402 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0\ 2\ 2 \\ 2\ 0\ 2 \end{array} \right\}$	m	1,453	$\left\{ \begin{array}{l} 1,429 \\ 1,429 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 7\ 1 \\ 7\ 1\ 1 \end{array} \right\}$	m
2,344	$\left\{ \begin{array}{l} 2,341 \\ 2,343 \\ 2,343 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 2\ 2 \\ 2\ 4\ 0 \\ 4\ 2\ 0 \end{array} \right\}$	m	1,430	$\left\{ \begin{array}{l} 1,413 \\ 1,413 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 6\ 2 \\ 6\ 2\ 2 \end{array} \right\}$	tf
2,300	2,300	4 1 1	tf	1,414	$\left\{ \begin{array}{l} 1,354 \\ 1,354 \\ 1,352 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 5\ 3 \\ 5\ 1\ 3 \\ 3\ 6\ 2 \end{array} \right\}$	tf
2,246	2,246	3 3 1	m	1,352	$\left\{ \begin{array}{l} 1,335 \\ 1,335 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\ 7\ 1 \\ 7\ 3\ 1 \end{array} \right\}$	tf
2,184	2,184	2 2 2	tf	1,332	$\left\{ \begin{array}{l} 1,310 \\ 1,310 \\ 1,310 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 7\ 0\ 2 \\ 0\ 8\ 0 \\ 8\ 0\ 0 \end{array} \right\}$	tf
1,922	1,921	1 5 1	m	1,311	$\left\{ \begin{array}{l} 1,280 \\ 1,280 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4\ 6\ 2 \\ 6\ 4\ 2 \end{array} \right\}$	tf
1,884	$\left\{ \begin{array}{l} 1,881 \\ 1,881 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0\ 4\ 2 \\ 4\ 0\ 2 \end{array} \right\}$	tf				
1,853	$\left\{ \begin{array}{l} 1,852 \\ 1,853 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 4\ 2 \\ 4\ 4\ 0 \end{array} \right\}$	tf				
1,770	$\left\{ \begin{array}{l} 1,771 \\ 1,771 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\ 4\ 2 \\ 4\ 2\ 2 \end{array} \right\}$	m	1,283			
1,749	$\left\{ \begin{array}{l} 1,751 \\ 1,747 \\ 1,747 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 1\ 3 \\ 0\ 6\ 0 \\ 6\ 0\ 0 \end{array} \right\}$	m				

TABLEAU V



quadratique P 4/ nmm				$a = 7,57 \text{ \AA}$		$c = 5,360 \text{ \AA}$	
$d = 2,20$				$Z = 2$			
$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I	$d_{\text{mes.}}$	$d_{\text{calc.}}$	h k l	I
5,35	$\left\{ \begin{array}{l} 5,36 \\ 5,35 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 001 \\ 110 \end{array} \right\}$	m	1,581	1,579	123	f
4,38	4,37	101	F	1,546	1,545	042	tf
				1,515	1,514	142	ttf
3,782	$\left\{ \begin{array}{l} 3,783 \\ 3,786 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 200 \\ 111 \end{array} \right\}$	F	1,486	$\left\{ \begin{array}{l} 1,484 \\ 1,485 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 510 \\ 332 \end{array} \right\}$	f
2,860	2,860	211	TF		$\left\{ \begin{array}{l} 1,456 \\ 1,456 \\ 1,458 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 431 \\ 501 \\ 303 \end{array} \right\}$	m
2,676	$\left\{ \begin{array}{l} 2,675 \\ 2,680 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 220 \\ 002 \end{array} \right\}$	m	1,458			
2,532	2,526	102	ttf	1,432	1,430	242	f
2,394	$\left\{ \begin{array}{l} 2,397 \\ 2,392 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 112 \\ 130 \end{array} \right\}$	m	1,361	$\left\{ \begin{array}{l} 1,360 \\ 1,359 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 323 \\ 521 \end{array} \right\}$	f
2,282	2,282	301	f	1,338	$\left\{ \begin{array}{l} 1,340 \\ 1,337 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 004 \\ 440 \end{array} \right\}$	ttf
2,185	$\left\{ \begin{array}{l} 2,187 \\ 2,184 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 202 \\ 311 \end{array} \right\}$	f	1,322	1,320	104	ttf
2,105	2,101	122	ttf		$\left\{ \begin{array}{l} 1,299 \\ 1,297 \\ 1,297 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 403 \\ 530 \\ 512 \end{array} \right\}$	f
1,956	1,954	321	m	1,299			
1,894	$\left\{ \begin{array}{l} 1,893 \\ 1,891 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 222 \\ 400 \end{array} \right\}$	f	1,281	1,281	413	ttf
1,837	1,837	302	ttf	1,262	$\left\{ \begin{array}{l} 1,263 \\ 1,261 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 204 \\ 600 \end{array} \right\}$	ttf
1,784	$\left\{ \begin{array}{l} 1,783 \\ 1,787 \\ 1,784 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 330 \\ 003 \\ 312 \end{array} \right\}$	m	1,249	1,246	124	ttf
1,738	$\left\{ \begin{array}{l} 1,738 \\ 1,736 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 103 \\ 411 \end{array} \right\}$	m	1,231	$\left\{ \begin{array}{l} 1,228 \\ 1,228 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 601 \\ 423 \end{array} \right\}$	ttf
1,693	$\left\{ \begin{array}{l} 1,692 \\ 1,692 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 331 \\ 420 \end{array} \right\}$	m	1,201	1,198	224	f
1,653	1,652	322	ttf	1,187	1,183	304	ttf
				1,106	$\left\{ \begin{array}{l} 1,104 \\ 1,104 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 631 \\ 523 \end{array} \right\}$	tf
1,614	$\left\{ \begin{array}{l} 1,615 \\ 1,613 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 203 \\ 241 \end{array} \right\}$	tf	1,089	1,092	622	ttf
				1,079	1,081	542	ttf

TABLEAU VI

Les différentes distances interréticulaires, relevées sur spectres Debye-Scherrer, et leurs indexations, sont rapportées dans le tableau VI. La seule condition d'existence relevée sur les différentes réflexions observées est la suivante : les plans $h\ k\ 0$ ne donnent une réflexion que pour $h+k = 2n$. Cette condition, confrontée avec la symétrie des figures de Laue, conduit au groupe d'espace $P4/nmm$.

La densité mesurée, $d_{mes.} = 2,20$, s'accorde avec la présence de 2 motifs $Cs\ Al(NH_2)_4$ par maille élémentaire. La densité calculée dans cette hypothèse est en effet $d_{calc.} = 2,42$.

B - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Si l'on se réfère aux résultats de l'analyse chimique, les deux formules équivalentes $M\ Al(NH_2)_4$ et $Al(NH_2)_2\ NHM, NH_3$ sont également possibles pour rendre compte des dérivés obtenus. Afin de préciser la nature des groupements azotés, nous avons effectué les spectres d'absorption infra-rouge. Cette étude devait nous permettre par ailleurs d'envisager un certain nombre d'hypothèses quant à la coordinence de l'aluminium. Bien que les conclusions les plus intéressantes ne puissent être formulées qu'après la détermination complète des structures (chapitre III), nous pensons que le compte-rendu de nos résultats dans le domaine de la spectrométrie infra-rouge doit trouver place en ce chapitre car ces résultats :

- établissent de façon certaine la formule $M\ Al(NH_2)_4$ dont la connaissance est très utile à tout travail de détermination de réseau cristallin. Une formulation en $M\ Al(NH_2)_2\ NHM, NH_3$, impliquerait la présence de 3 types d'azote dont deux, ceux des groupements NH_2^- et NH_3 ne pourraient être placés qu'en des sites de symétrie respectives C_{2v} et C_{3v} .

— suggèrent l'existence de plusieurs types de réseau et indiquent à notre attention les dérivés dont la détermination de structure doit apporter les renseignements les plus intéressants.

I — TECHNIQUES OPERATOIRES

Les mesures ont été effectuées à l'aide de spectromètres Perkin-Elmer 521 et 225. Le domaine exploré s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} . Les spectres ont été établis à partir de suspensions de nos produits dans le fluorolube ou le nujol. Une cellule étanche permettait d'opérer à l'abri de l'humidité atmosphérique. Les faces étaient en chlorure de sodium pour la région comprise entre 4000 et 800 cm^{-1} , en bromiodure de thallium entre 900 et 300 cm^{-1} et en polythène entre 400 et 200 cm^{-1} .

Les mesures ont été effectuées pour chaque dérivé à la température ordinaire et aussi à -180°C à l'aide d'une cellule basse température classique (40). Nous avons opéré également sur des produits partiellement ou totalement deutériés et sur un amidoaluminate de lithium préparé à l'aide de l'isotope ^6Li fourni par ORNL, Oak Ridge, Tennessee.

Les produits deutériés et partiellement deutériés ont été élaborés selon la méthode générale décrite au chapitre I, mais en mettant en œuvre respectivement l'ammoniac lourd ND_3 et l'ammoniac deutérié à environ 50%.

La préparation de ND_3 est basée sur l'action de l'eau lourde sur le nitrure de magnésium (41).

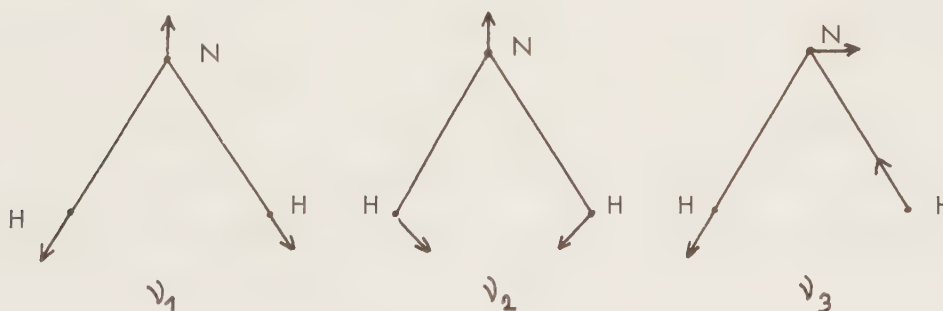


La mise en œuvre de ce procédé est délicate. Nous avons utilisé une unité de préparation mise au point par P. Bouclier et J. Portier (42).

II - REGION ALLANT DE 4000 à 2000 cm^{-1}

La reconnaissance de groupements NH^{2-} , NH_2^- ou NH_3 par spectro-métrie infra-rouge est désormais classique. Elle est aisée car ces trois arrangements atomiques présentent des spectres qui diffèrent par le nombre des bandes d'absorption et par la position de ces bandes dans l'échelle des fréquences. Pour chaque groupement de nombreux travaux antérieurs, ont fixé les caractéristiques du spectre attendu (43) (44) (45) (46).

L'examen des spectres obtenus par étude de nos produits ne laisse aucun doute : seules se manifestent des bandes attribuables au groupement NH_2^- . Nous sommes bien en présence d'amidoaluminates. Le détail de l'attribution des bandes présentées par les spectres des différents dérivés est relaté ci-dessous et dans le paragraphe suivant pour le domaine allant de 2000 à 200 cm^{-1} . Rappelons simplement que l'ion NH_2^- , de symétrie C_{2v} , présente normalement 3 mouvements vibratoires authentiques ($3n - 6$, n étant le nombre d'atomes). Deux vibrations sont du type A_1 : il s'agit de ν_1 vibration symétrique de valence que nous noterons ν_s et de ν_2 vibration de cisaillement que nous noterons δ . La troisième ν_3 , est de type B_2 , c'est la vibration de valence antisymétrique que nous désignerons par ν_a .



Les bandes d'absorption infra-rouge correspondant à ces types de vibration ont été trouvées dans la région allant de 3200 à 3400 cm^{-1} pour ν_a et ν_s et entre 1500 et 1580 cm^{-1} pour δNH_2^- . Dans l'amidure de sodium (42)

on les trouve ainsi respectivement à 3256 cm^{-1} pour ν_a , 3206 cm^{-1} pour ν_s et 1529 cm^{-1} pour $\delta \text{ NH}_2^-$.

Il s'agit là des vibrations internes auxquelles il convient d'ajouter les vibrations externes (vibrations de l'ion NH_2^- dans son ensemble).

Nous discuterons successivement, pour plus de commodité, les spectres des amidoaluminates de sodium, de potassium, de lithium puis de rubidium et de césium.

1 - Amidoaluminate de sodium

Sur le spectre infra-rouge de la poudre de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ on observe 4 bandes à 3386 , 3374 , 3324 et 3310 cm^{-1} (figure 4). Elles se déplacent par deutération totale à 2520 , 2512 , 2438 et 2430 cm^{-1} (tableau VII). Elles sont attribuées aux vibrations de valence des groupements NH_2^- . Nous faisons correspondre les deux premières aux vibrations $\nu_a \text{ NH}_2^-$ et les deux dernières aux vibrations $\nu_s \text{ NH}_2^-$. Les fréquences relatives aux vibrations de groupements deutériés doivent en effet être abaissées de telle manière que le rapport $\frac{\nu \text{ NH}_2^-}{\nu \text{ ND}_2^-}$ soit voisin de $\sqrt{2}$. C'est ce que nous observons effectivement.

La deutération permet également de confirmer les attributions par vérification de la loi des produits de Teller - Redlich (47). Ces auteurs ont établi que pour deux groupements isotopiques tels que NH_2^- et ND_2^- les fréquences ω et ω' de vibrations harmoniques sont telles que pour toutes les vibrations d'un type de symétrie donné le produit des rapports $\frac{\omega}{\omega'}$ ne dépend que de la masse des atomes et de la structure des groupements. L'application de cette loi à la symétrie C_{2v} conduit, en négligeant les interactions entre anions, et dans l'approximation de la séparation des vibrations externes et internes, aux relations suivantes :

- pour des vibrations de type A_1 :

$$\left(\frac{\omega'_1}{\omega_1} \frac{\omega'_2}{\omega_2} \right)^2 = \left(\frac{2m_D + m_N}{2m_H + m_N} \right) \left(\frac{m_H^2 \cdot m_N}{m_H^2 \cdot m_N} \right) = (0,530)^2$$

- pour la vibration de type B_2 :

$$\left(\frac{\omega'_3}{\omega_3} \right)^2 = \frac{m_N m_H (m_N + 2 m_D \sin^2 \alpha)}{m_N m_D (m_N + 2 m_H \sin^2 \alpha)} = (0,736)^2$$

Dans ces expressions m_H , m_D , m_N représentent respectivement les masses des atomes d'hydrogène, de deutérium et d'azote. L'angle de valence H-N-H est pris égal à $104,6^\circ$, valeur discutée par P. Bouclier (25).

Ces calculs nous ont donné les valeurs suivantes :

$$\text{pour les vibrations de type } A_1 : \frac{\nu'_1}{\nu_1} \frac{\nu'_2}{\nu_2} = 0,546$$

$$\text{pour les vibrations de type } B_2 : \frac{\nu'_3}{\nu_3} = 0,734$$

L'accord entre valeurs obtenues et valeurs calculées par voie théorique est très satisfaisant. Les valeurs théoriques sont en effet calculées à partir de vibrations supposées harmoniques et sur la base de la séparation des vibrations internes et externes ce qui amène à négliger un certain nombre de termes dans l'expression des rapports $\frac{\omega'_i}{\omega_i}$.

Chaque type de vibration a subi par ailleurs un éclatement par effet de cristal. Cette interprétation est justifiée par les écarts de fréquence observés : nous trouvons en effet 12 cm^{-1} entre les deux bandes ν_a et 14 cm^{-1} entre les deux bandes ν_s , ceci est de l'ordre de grandeur des écarts habituellement constatés par effet de cristal. Par ailleurs l'écart moyen $\nu_a - \nu_s$ (63 cm^{-1}) a la valeur déjà relevée dans les amidures alcalins (environ 50 cm^{-1}) et alcalinoterreux (61 cm^{-1}) dans $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ (25).

Deux conclusions, importantes pour la suite de notre travail, peuvent être dégagées dès à présent :

— L'amidoaluminate de sodium ne présente qu'un seul type de groupement NH_2^- . Ceci suggère la présence de tétraèdres isolés $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ dans la structure de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$. Si en effet l'aluminium y exerçait la coordinence six vis à vis des groupements NH_2^- , ceci impliquerait la mise en commun de sommets par les divers octaèdres $\left[\text{Al}(\text{NH}_2)_6 \right]^{--}$ afin de rendre compte de la formule, des groupements NH_2^- appartenant en propre à un octaèdre et des groupements NH_2^- communs à deux octaèdres.

L'effet de cristal peut dans ces conditions être statique, c'est-à-dire traduire un abaissement dans le cristal de la symétrie de l'ion $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ par rapport à la symétrie parfaite du groupe ponctuel T_d qui serait la sienne s'il était isolé. L'effet de cristal peut également être un effet de corrélation : il y a quatre motifs $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ par maille et il est vraisemblable que les ions Na^+ distribués entre les polyèdres de coordination $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ ne sont pas à égale distance des divers ions NH_2^- .

— Toutes les bandes $\nu \text{ NH}$ sont fines ce qui implique l'absence de ponts hydrogénés dans l'édifice. On peut donc admettre que les vibrations $\nu \text{ N-H}$ ne sont pas perturbées par des interactions $\text{NH} \cdots \cdots \text{X}$ et que leur position n'est influencée que par le caractère de la liaison Al-N contigüe et l'alcalin. Inversement la position des bandes associées aux vibrations $\nu \text{ N-H}$ nous permettra au chapitre VI d'obtenir des renseignements sur la nature de la liaison métal-azote.

2 - Amidoaluminate de potassium forme α

Le spectre de $K Al (NH_2)_4$ forme α est à rapprocher directement de celui de l'amidoaluminate de sodium. Il est toutefois plus simple. Deux bandes apparaissent à 3404 et 3329 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux vibrations antisymétrique et symétrique de valence. (tableau VII).

Cette interprétation permet d'envisager comme dans le cas de $Na Al (NH_2)_4$ une coordinence quatre pour l'aluminium. Un seul type de groupement NH_2^- se manifeste en effet en infra-rouge. La finesse des bandes $\nu\text{ NH}$ exclut par ailleurs la présence de ponts hydrogénés dans la structure.

3 - Amidoaluminate de potassium forme β

Sur le spectre de $K Al (NH_2)_4$ β (figure 4) on observe à la température ordinaire quatre bandes attribuables aux vibrations $\nu\text{ NH}$; elles se situent à $3420, 3384, 3353$ et 3219 cm^{-1} . Par refroidissement à -180°C deux de ces bandes (3384 et 3319 cm^{-1}) sont résolues, chacune en deux composantes, menant à deux paires de bandes intenses à $3383, 3375, 3318$ et 3310 cm^{-1} . Ces valeurs sont extrêmement proches de celles observées pour l'amidoaluminate de sodium : nous les faisons correspondre à des vibrations $\nu_a\text{ NH}_2^-$ et $\nu_s\text{ NH}_2^-$ de groupements NH_2^- analogues à ceux de $Na Al (NH_2)_4$, groupements que nous notons (a) dans le tableau VII. L'éclatement en deux composantes serait dû aussi à un effet de cristal : l'écart de fréquence observé (12 et 8 cm^{-1}) s'accorde bien avec cette hypothèse.

Il reste deux bandes à 3417 et 3348 cm^{-1} , sans équivalent dans le spectre de $Na Al (NH_2)_4$. Nous proposons de les attribuer aux vibrations ν_a et ν_s de groupements NH_2^- différents que nous notons (b).

Le fait essentiel de cette étude par spectrométrie infra-rouge de l'amidoaluminate de potassium forme β , est la reconnaissance de deux types de groupements NH_2^- dans la structure. Ceci correspond à deux possibilités :

- la pratique d'une coordinence six par l'aluminium, les octaèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_6$ partageant chacun quatre de leurs sommets avec les octaèdres voisins. Ceci impliquerait effectivement la présence de deux types de groupements NH_2^- : des groupements appartenant en propre à un octaèdre donné et des groupements partagés entre deux octaèdres.
- le maintien d'une coordinence quatre, mais avec déformation du polyèdre de coordination de telle sorte que la coordinence devienne largement dissymétrique.

4 - Amidoaluminate de lithium

Le spectre infra-rouge du cristal refroidi à -180°C présente dans la région des vibrations ν_{NH} six bandes bien résolues (fig.4).

Les deux paires de bandes à 3406 et 3395 cm^{-1} , 3359 et 3354 cm^{-1} correspondent aux vibrations ν_a et ν_s de groupements NH_2^- de type (a). L'effet de cristal est responsable de l'éclatement de chacune de ces vibrations en deux composantes (écarts observés 11 et 6 cm^{-1}). Les deux autres bandes à 3334 et 3295 cm^{-1} par contre seraient dues à des groupements NH_2^- de type (b). Leurs fréquences sont relativement basses et peuvent être comparées à celles de l'ion NH_2^- de l'amidure de lithium (44).

Les spectres d'amidoaluminate de lithium totalement et partiellement deutériés nous permettent d'attribuer les bandes des groupements ND_2^- et NHD^- .

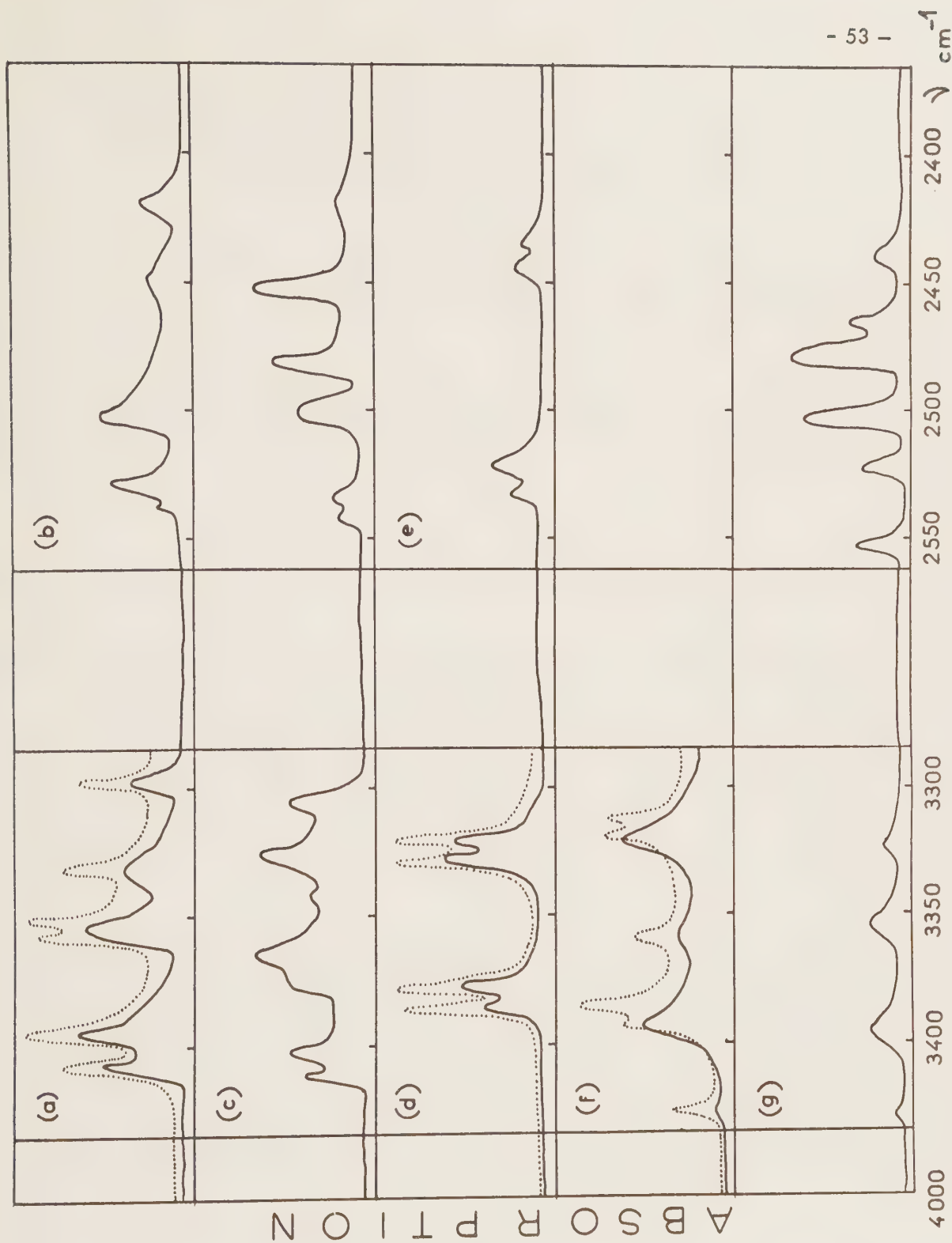


Fig. 4. — Spectres infrarouges : (a) $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$; (b) $\text{Li Al}(\text{ND}_2)_4$;

(c) amidoaluminate de lithium partiellement deutérié ;

(d) $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$; (e) $\text{NaAl}(\text{ND}_2)_4$; (f) $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$;

(g) amidoaluminate de potassium partiellement deutérié (en pointillés : spectres effectués à -180°C).

Les fréquences $\nu_a \text{ND}_2^-$ et $\nu_s \text{ND}_2^-$ correspondant respectivement aux produits totalement et partiellement deutériés ne sont pas toutes identiques, par suite vraisemblablement d'interactions vibrationnelles.

La présence de deux types de groupements NH_2^- dans la structure de l'amidoaluminate de lithium différencie $\text{Li Al (NH}_2)_4$ de $\text{Na Al (NH}_2)_4$.

Un rapprochement avec $\text{K Al (NH}_2)_4$ forme β qui possède la même particularité, est par ailleurs difficile à interpréter au vu des seules données des spectres infra-rouge.

5 - Amidoaluminates de rubidium et de césium

Les spectres d'absorption infra-rouge (fig.5) sont dans cette région d'une grande simplicité. Seules s'y manifestent deux bandes d'absorption situées respectivement à 3398 et 3331 cm^{-1} dans le cas du rubidium, 3394 et 3328 cm^{-1} dans le cas du césium (tableau VII). Les intervalles de fréquence (67 cm^{-1} et 66 cm^{-1}) montrent qu'il s'agit à chaque fois des vibrations antisymétriques et symétriques de valence d'un seul et même type de groupement NH_2^- .

Il semble donc que la construction des réseaux de $\text{Rb Al (NH}_2)_4$ et $\text{Cs Al (NH}_2)_4$ doivent s'envisager à partir de tétraèdres $\text{Al (NH}_2)_4^-$ et d'ions alcalins Rb^+ et Cs^+ . Ces ions, beaucoup plus gros que Na^+ peuvent s'entourer d'un plus grand nombre de groupements NH_2^- appartenant aux différents tétraèdres et exercer sur tous ces groupements la même influence. Ceci rendrait compte de l'absence d'effet de cristal.

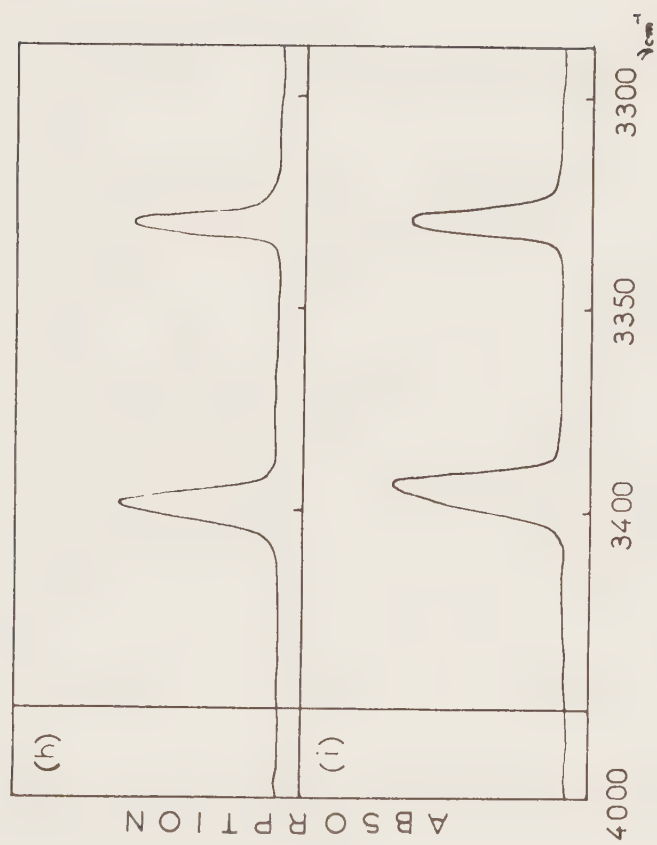


Fig. 5. — Spectres infrarouges : (h) $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_4$; (i) $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$;

III - REGION ALLANT DE 2000 à 200 cm^{-1}

Cette région est celle des vibrations de déformation du groupement NH_2^- et aussi celle des vibrations métal-azote, vibrations de squelette qui se produisent aux basses fréquences. Le tableau VIII rend compte des bandes d'absorption observées dans ce domaine.

1 - Vibrations de déformation du groupement NH_2

On attend pour chaque groupement NH_2^- une vibration de cisaillement δNH_2^- et trois vibrations de déformation : une torsion τNH_2^- et deux balancements γNH_2^- et ρNH_2^- .

L'attribution de la bande située à 1550 cm^{-1} sur le spectre de $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ à la vibration δNH_2^- est immédiate. Les fréquences δND_2^- et δNHD^- sont observées respectivement vers 1145 et 1370 cm^{-1} . Pour les autres dérivés δNH_2^- se manifeste à 1560 cm^{-1} dans le cas de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, 1550 cm^{-1} pour $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme α , 1540 cm^{-1} pour $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme β , 1545 cm^{-1} pour le dérivé du rubidium et 1545 cm^{-1} pour le dérivé du césium. Ces bandes restent simples même sur le spectre du cristal refroidi à la température de l'azote liquide.

Sur le spectre de l'amidoaluminate de lithium on observe deux fortes bandes à 781 et 516 cm^{-1} ; ces bandes sont particulièrement sensibles à la deutération. Des bandes analogues sont observées sur les spectres des autres amidoaluminates. Par analogie avec le spectre du composé $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Br}$ (46) nous faisons correspondre la première à la vibration γNH_2^- et la deuxième à ρNH_2^- . La vibration de torsion n'est pas identifiée, la bande correspondante est habituellement très faible.

2 - Vibrations du squelette

Dans la région comprise entre 720 et 600 cm^{-1} apparaissent des bandes de faible intensité, peu sensibles à la deutération. Elles correspondent aux vibrations de valence métal-azote $\nu\text{ Al-N}$.

Dans le cas de l'amidoaluminate de lithium, on pourrait attendre dans la région étudiée les bandes dues aux vibrations mettant en jeu les atomes de lithium, étant donné que l'amidure de lithium absorbe fortement entre 600 et 300 cm^{-1} (42). Afin de distinguer les vibrations $\nu\text{ Al-N}$ de celles concernant le mouvement des atomes de lithium, nous avons comparé les spectres de $\text{Li Al (NH}_2)_4$ naturel et d'un amidoaluminate de lithium enrichi en isotope ^6Li . La seule bande dont la fréquence s'élève lorsqu'on utilise l'isotope ^6Li est celle qui apparaît à 313 cm^{-1} . Il est fort possible que les vibrations mettant en jeu les atomes de lithium aient des fréquences supérieures mais que les bandes correspondantes soient alors masquées par les fortes et larges absorptions des bandes $\nu\text{ Al-N}$ et $\delta\text{ NH}_2^-$.

IV - CONCLUSIONS

L'étude par spectrométrie infra-rouge permet d'établir en toute certitude la formulation $\text{M Al (NH}_2)_4$. Elle conduit par ailleurs à quelques observations d'ordre structural :

– les spectres très simples des dérivés du sodium, du potassium forme α du rubidium et du césium, correspondent en toute certitude à l'exercice de la coordinence quatre par l'aluminium. La présence de tétraèdres $\text{Al (NH}_2)_4^-$ est probable dans la structure.

— l'amidoaluminate de lithium et la forme β du dérivé potassique présentent deux types de groupements NH_2^- . Aucune explication de ce fait ne saurait cependant être formulée sur la base de la seule étude par spectrométrie infra-rouge. Il est vraisemblable d'ailleurs que le phénomène possède des origines différentes dans les deux cas.

Li Al (NH ₂) ₄			Produit partiellement deutérié	Li Al (ND ₂) ₄	Attribution (2)	Na Al (NH ₂) ₄	Na Al (ND ₂) ₄	Attribution
3407 f	(3406 m)	}	3406 f	}	V _α NH ₂ (a)	3386 m (3384 m) 3374 m (3374 m)		V _α NH ₂ (a)
3397 m	(3395 m)		3397 f		V NH (a)			
	(3359 m)		3382 f		V _s NH ₂ (a)			
3357 m	(3354 m)	}	3365 ép	}				
			3358 m					
3335 f	(3334 m)		3336 f		V _α NH ₂ (b)	3324 m (3321 m)		V _s NH ₂ (a)
			3322 m		V NH ₂ (b)	3310 m (3309 m)		
3296 f	(3295 m)		3296 f		V _s NH (b)			
			2538 f	}	V _α ND ₂ (a)		2520 m 2512 m	V _α ND ₂ (a)
			2532 f					
			2503 f		V ND (a)			
			2499 f					
			2485 m	2503 m	V _s ND ₂ (a)			
			2461 f	2450 m	V _α ND ₂ (b)			
			2454 m		V ND (b)		2438 m 2430 m	V _s ND ₂ (a)
			2421 f		V _s ND ₂ (b)			
K Al (NH ₂) ₄ forme α	Attribution	K Al (NH ₂) ₄ forme β		Produit partiellement deutérié	Attribution (2)	Rb Al (NH ₂) ₄	Cs Al (NH ₂) ₄	Attribution
3404 m	V _α NH ₂ (a)	3420 f	(3417 m)	3420 f	V _α NH ₂ (b)	3398 m	3394 m	V _α NH ₂ (a)
			(3383 m)	3384 m (3)	V _α NH ₂ (a)			
		3384 m	(3375 m)	[3384 m]	V NH (b)			
3329 m	V _s NH ₂ (a)	3353 f	(3348 f)	3349 m (3)	V _s NH ₂ (b)	3332 f	3328 f	V _s NH ₂ (a)
				[3349 m]				
			(3318 m)	3319 m	V NH (a)			
		3319 m	(3310 m)		V _s NH ₂ (a)			
				2550 f	V _α ND ₂ (b)			
				2523 f	V ND (b)			
				2501 m	V _α ND ₂ (a)			
				2471 m	V ND (a)			
				2460 f	V _s ND ₂ (b)			
				2437 f	V _s ND ₂ (a)			

Tableau VII - Spectres d'absorption infra-rouge des amidodoluminates MAl(NH₂)₄ dans la région 4000 - 2000 cm⁻¹

- (1) Les valeurs entre parenthèses correspondent aux fréquences à -180° C. f = faible, m = moyen
 (2) Les symboles (a) et (b) correspondent aux deux types des groupements NH₂
 (3) La même fréquence correspond à deux vibrations différentes.

$\text{Li Al (NH}_2)_4$	$\text{Li Al (ND}_2)_4$	$\text{Na Al (NH}_2)_4$	$\text{Na Al (ND}_2)_4$	$\text{K Al (NH}_2)_4 \beta$	Attribution
1 550 F		1 560 F		1 540 F	$\delta \text{ NH}_2$
	1 370 m (2)				$\delta \text{ NHD}$
	1 145 F			1 150 F	$\delta \text{ ND}_2$
		785 F		887 f	
				750 ép	$\gamma \text{ NH}_2$
781 TF (778) (3)		746 F			
	710 ép		700 ép	720 TF	$\nu \text{ Al - N}$
656 TF (654)	682 TF	678 TF	664 TF	657 TF	
	645 TF	676 TF	635 TF		
578 m (577)	562 m				
516 TF (514)		556 TF		481 mF	$\delta \text{ NH}_2$
450 ép (450)	445 F				
	400 ép		415 F		$\delta \text{ ND}_2$
		358 ép			
		316 mF	291 mF		
				296 m	
313 m (319)					

Tableau VIII - Spectres infrarouges des amidoaluminates

(1) TF : très fort, F : fort, m : moyen, f : faible, ép : épaulement

(2) Le spectre de l'amidoaluminate de lithium partiellement deutérié

(3) Les valeurs entre parenthèses correspondent aux fréquences du cristal de $^6\text{Li Al (NH}_2)_4$.

o
o o
o

CHAPITRE III

STRUCTURE DE $\text{Cs Al (NH}_2)_4$

ET $\text{K Al (NH}_2)_4 \beta$

Les conclusions dégagées au chapitre précédent font apparaître l'existence probable de trois types structuraux pour les tétraamidoaluminates. $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$ présenteraient chacun une forme originale cependant qu'une continuité structurale se manifesterait de $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$ à $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\alpha$, $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$. Ceci nous a incité à entreprendre une détermination structurale complète par voie radiocristallographique. Nous avons pu obtenir des monocristaux utilisables pour une telle étude dans le cas de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ et de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme β . Quelles qu'aient été nos tentatives en vue d'améliorer la cristallisation de $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$, les clichés obtenus n'ont jamais été d'une qualité suffisante pour autoriser une mesure correcte des intensités des taches de diffraction.

Nous avons commencé notre étude par le dérivé du césium pour lequel les spectres infra-rouges ne laissaient aucune incertitude sur la coordinence quatre de l'aluminium.

I — STRUCTURE DE $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$

L'amidoaluminate $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ possède une maille quadratique de paramètres :

$$a = 7,57 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 5,360 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

Le groupe d'espace est $P4/nmm$ et la densité implique la présence de 2 motifs $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ par maille élémentaire (chapitre II).

Pour différentes séries de plans $h k l$ nous avons mesuré le noircissement des taches de diffraction obtenues sur diagrammes de Weissenberg intégrés. Les mesures ont été faites à l'aide d'un microdensitomètre Joyce Mark III.

Le noircissement d'une tache d'indices $h k l$ est proportionnel à l'intensité du faisceau diffracté par le plan $h k l$ correspondant. Cette intensité est donnée par l'expression :

$$I_{hkl} = K L_{hkl} P_{hkl} |F_{hkl}|^2$$

où L_{hkl} , P_{hkl} , F_{hkl} sont respectivement le facteur de Lorentz, le facteur de polarisation et le facteur de structure du plan considéré. K , facteur de proportionnalité, est constant pour toutes les mesures relatives à une même expérience.

Après correction par le facteur de Lorentz-Polarisation, les mesures en valeur relative des intensités I_{hkl} , déduites du noircissement des taches, nous mènent aux différentes valeurs F_{hkl}^2 .

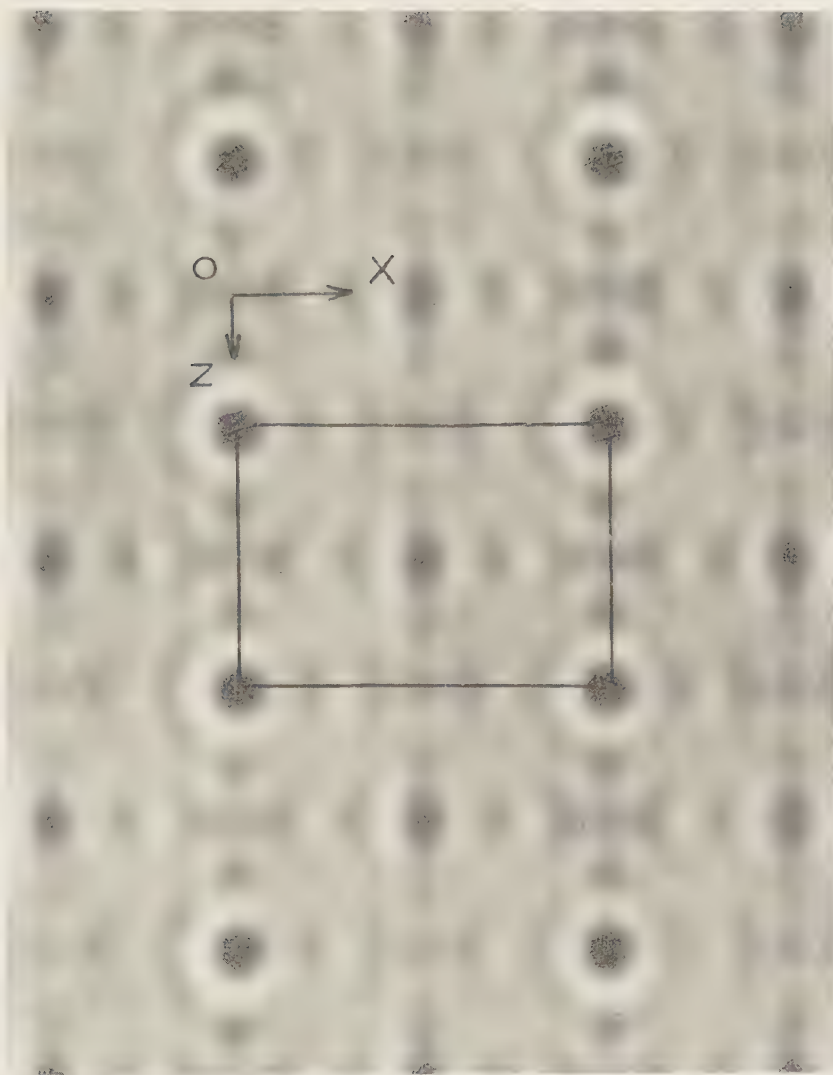
Nous avons étudié alors les fonctions de Patterson :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Le cliché D représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan $x O z$, effectuée au photosommateur de Von Eller :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l |F_{h0l}|^2 \cos 2\pi (hu + lw)$$

L'examen des diagrammes de Patterson généralisés nous permet d'envisager les positions atomiques suivantes :



Cliché D - $\text{Cs Al (NH}_2)_4$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan xoz .

- 2 Cs en positions 2c $1/4, 1/4, z ; 3/4, 3/4, \bar{z}$; avec $z = 0,255$
 2 Al en positions 2a $3/4, 1/4, 0 ; 1/4, 3/4, 0$.
 8 N en positions 8i $1/4, x, z ; 1/4, 1/2 - x, z ; x, 1/4, z ; 1/2 - x, 1/4, z$
 $3/4, \bar{x}, \bar{z} ; 3/4, 1/2 + x, \bar{z} ; \bar{x}, 3/4, \bar{z} ; 1/2 + x, 3/4, \bar{z}$.
 avec $x = 0,620$ et $z = 0,250$

Un premier calcul effectué sur les différents plans nous permet, par l'obtention d'un facteur de reliabilité acceptable (0,18), de connaître les signes des facteurs de structure observés. Il nous est alors possible de réaliser des projections de densité électronique. Celles-ci vérifient totalement l'hypothèse formulée sur la base des fonctions de Patterson.

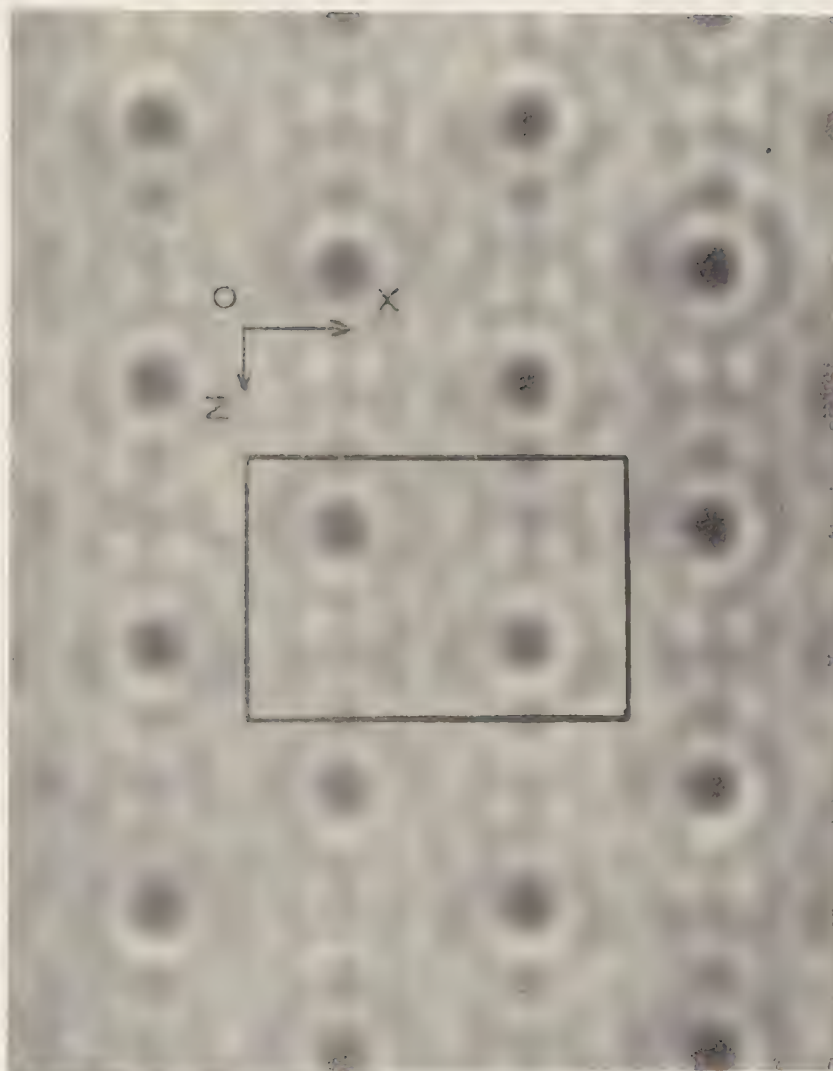
La projection $(x \text{ o } z)$ de la densité électronique sur le plan $x \text{ o } z$ (cliché E), est la transformée de Fourier des facteurs de structure :

$$\rho(x \text{ o } z) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_l F(h \ 0 \ l) \cos 2\pi(hx + lz)$$

Après plusieurs cycles d'affinage sur machine Control Data 3600, nous obtenons pour les coordonnées atomiques réduites les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

	x	y	z
Cs	1/4	1/4	0,280
Al	3/4	1/4	0
N	0,65	1/4	0,19

Tableau IX.— Coordonnées atomiques réduites dans $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$.



Cliché E $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ - Projection de la densité électronique sur le plan xoz .

Le coefficient de reliabilité R calculé sur 98 taches observées relatives aux plans $k 0 l$, $h 1 l$, $h 2 l$ et $h 3 l$, s'abaisse alors à la valeur 0,16.

Le tableau X rend compte des différentes distances interatomiques dans la maille.

Al - Al	5,35 Å	N - N	3,48 Å
Cs - Cs	5,84 Å	N - Cs	3,06 Å
Cs - Al	4,06 Å	N - Al	1,27 Å

TABLEAU X

La structure peut se décrire sur la base de groupements tétraédriques $[Al(NH_2)_4]^-$ et d'ions Cs^+ . La figure 6 fait apparaître la projection sur le plan $x y o$ des deux ions césium et des deux tétraèdres présents dans une maille élémentaire.

Le réseau tout entier (fig.7) peut être considéré comme construit sur des rangées de tétraèdres parallèles à $o z$ et alternant avec des rangées de même direction portant les ions césium.

Chaque césium (tel C) possède quatre plus proches voisins NH_2^- (tels 1) appartenant à 4 tétraèdres $Al(NH_2)_4^-$ différents, situés à une cote légèrement différente de la sienne dessinant autour de lui un carré. Il possède par ailleurs 8 seconds plus proches voisins NH_2^- (tels 2) situés environ à la cote $z + \frac{1}{2}$ et 8 autres à la cote $z - \frac{1}{2}$ (fig.6).

Dans le cas d'un édifice compact la coordinence normale de l'ion Cs^+ vis-à-vis de NH_2^- serait de huit. Il nous semble plus raisonnable de parler de quatre plus proches voisins NH_2^- et non de coordinence quatre pour le césium.

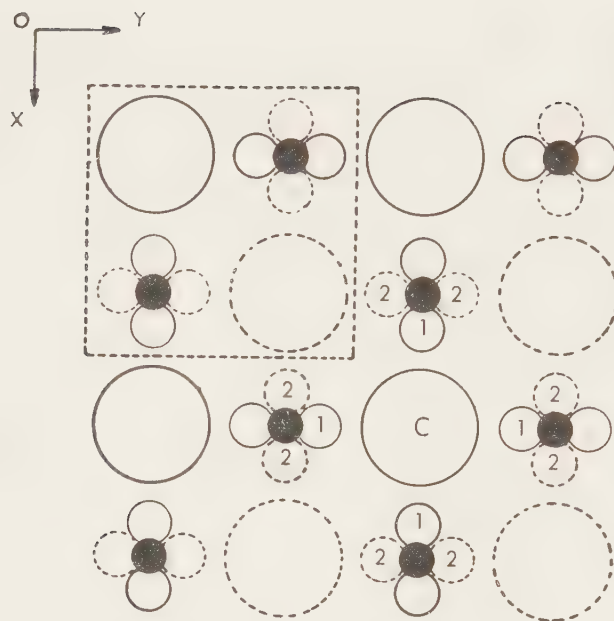


Fig.6.— Représentation de la projection selon xyo de la structure de l'amidoaluminate de Césium.

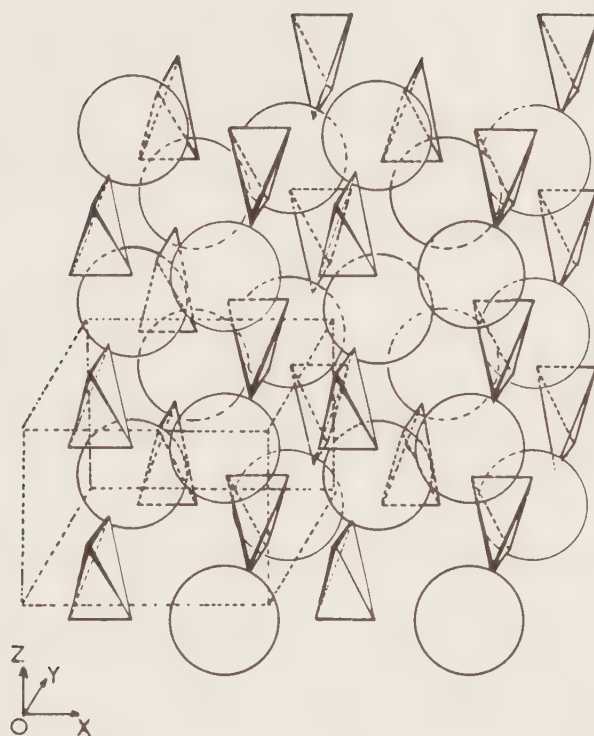


Fig.7.— Représentation dans l'espace de la distribution des ions Cs^+ et des tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$.

II - STRUCTURE DE $KAl(NH_2)_4$ FORME β

L'amidoaluminate de potassium forme β cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres :

$$a = 11,36 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 8,85 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 6,146 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

Le groupe d'espace est $Pnma$ et la densité implique la présence de quatre motifs $KAl(NH_2)_4$ par maille élémentaire.

L'étude structurale a été menée de la même façon que pour le dérivé du césium : après correction par le facteur de Lorentz-Polarisation, les mesures en valeur relative des intensités I_{hkl} , déduites du noircissement des taches, nous ont mené aux différentes valeurs $|F_{hkl}|^2$.

L'examen des diagrammes de Patterson généralisés nous permet d'envisager les positions atomiques suivantes :

4 Al et 4 K en positions de type 4 c :

$$x, \frac{1}{4}, z; \bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z.$$

8 N en positions de type 8 d :

$$x, y, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$$

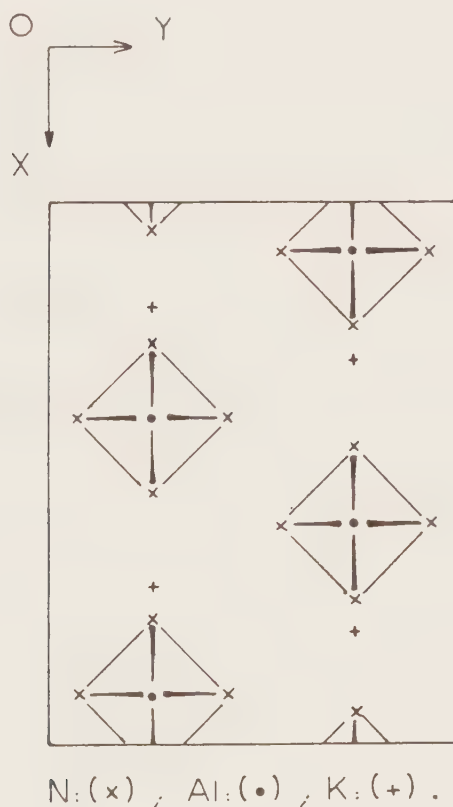
$$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z;$$

8 N 2 fois en positions de type 4 c.

Ces positions rendent compte d'un environnement tétraédrique de l'aluminium par les groupements NH_2^- . La structure est construite sur des tétraèdres $Al(NH_2)_4^-$ et des ions K^+ . Mais à la différence de ce que nous avons observé pour $CsAl(NH_2)_4$, les tétraèdres $Al(NH_2)_4^-$ et les ions K^+ peuvent être regroupés dans des plans successifs : $y = \frac{1}{4}$ et $y = \frac{3}{4}$.

La détermination précise des coordonnées atomiques réduites n'a pu pour l'instant être totalement achevée en raison de la très grande instabilité thermique de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$ (il se décompose dès 50°C) : ceci entraîne un facteur d'agitation thermique très important qui interdit tout calcul précis d'affinement. Une étude structurale à basse température permettrait seule de préciser les positions atomiques.

Le type structural de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$ est représenté ci-dessous en projection sur le plan $x y o$.



Les types structuraux présentés par $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ forme β sont finalement très proches, puisque tous deux construits sur la base de tétraèdre $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$. Cependant, une différence importante est à relever : alors que dans $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$, les positions des groupements NH_2^- sont liées de telle sorte que pour chacun d'eux la distance $\text{Al}-\text{N}$ est identique, dans $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$, les distances $\text{Al}-\text{N}$ des

différents groupements NH_2^- peuvent varier indépendamment, ce qui autorise la dissymétrie du motif $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$, dissymétrie révélée par l'étude infra-rouge.



CHAPITRE IV

DÉGRADATION THERMIQUE

DES AMIDOALUMINATES ALCALINS $M \text{ Al}(\text{NH}_2)_4$

Les amidoaluminates $M Al(NH_2)_4$ ne sont pas très stables thermiquement. Ils se décomposent sous vide, à température peu élevée, avec perte d'ammoniac, en menant à des imidoaluminates $M Al(NH)_2$.

I – DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'AMIDOALUMINATE DE LITHIUM

Chauffé sous vide $Li Al(NH_2)_4$ perd de l'ammoniac dès $95^\circ C$. Entre 150 et $185^\circ C$ un palier de poids constant se manifeste (fig. 8). Il correspond au départ de deux moles NH_3 par motif $Li Al(NH_2)_4$. L'analyse chimique du produit obtenu permet, en accord avec la perte de poids et le volume d'ammoniac dégagé, de lui attribuer la formule $Li Al(NH)_2$:



L'imidoaluminate de lithium est amorphe aux rayons X. Au-delà de $185^\circ C$, il se décompose à son tour. Le lithium se dépose en miroir sur le tube réactionnel, cependant que le résidu de dégradation dans la nacelle, est constitué uniquement de nitrure $Al N$.

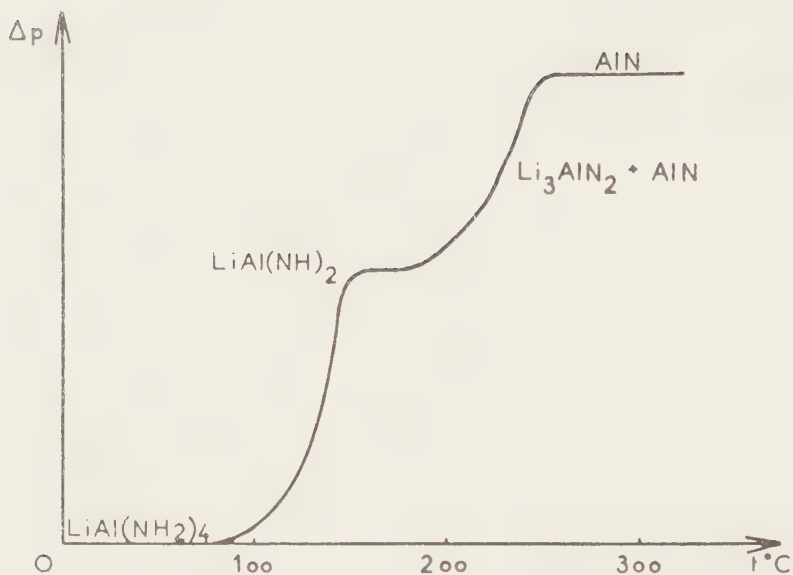
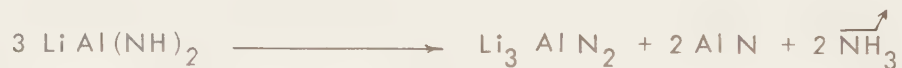


Fig. 8 — Dégradation sous vide de $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$. (Vitesse de chauffe : $65^\circ \text{C}/\text{heure}$).

Réalisée sous pression d'ammoniac d'une atmosphère, la dégradation se déroule, dans sa phase terminale selon un schéma différent (fig.9). L'imidoaluminate $\text{LiAl}(\text{NH})_2$ mène alors au-delà de 200°C au nitrure double Li_3AlN_2 déjà signalé par Juza (48).



Li_3AlN_2 est très stable dans ces conditions : nous avons obtenu des échantillons bien cristallisés par recuits prolongés à 700°C .

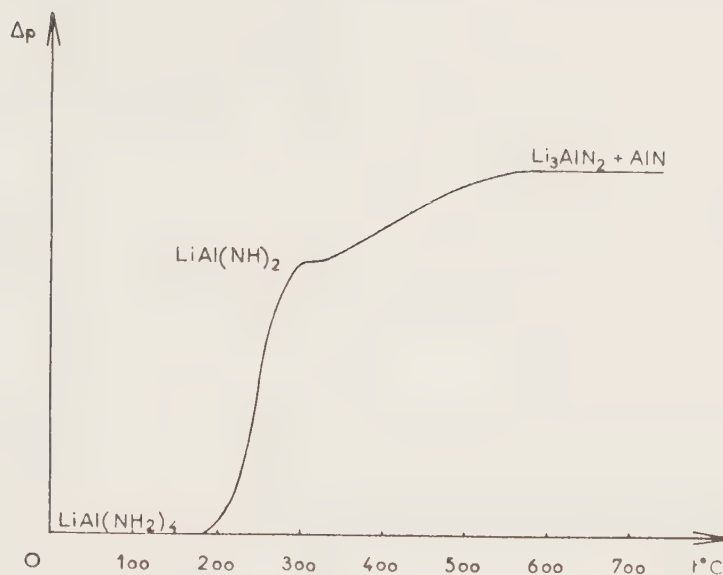


Fig. 9 — Dégradation de $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ sous pression d'ammoniac d'une atmosphère (vitesse de chauffe : $65^\circ \text{C}/\text{heure}$).

II — DEGRADATION THERMIQUE DE L'AMIDOALUMINATE DE SODIUM

La décomposition sous vide de l'amidoaluminate de sodium est marquée par le départ à 180°C de deux moles NH_3 par motif $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$. Un palier de poids constant apparaît alors entre 180 et 210°C . L'analyse chimique montre que, conformément à la perte de poids et au volume d'ammoniac dégagé, le produit formé est un imidoaluminate.



De même que $\text{LiAl}(\text{NH})_2$, l'imidoaluminate de sodium est amorphe aux rayons X.

Au-delà de 210°C , $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_2$ se décompose à son tour. En fin de décomposition, le résidu de dégradation est constitué uniquement par du nitrure d'aluminium. Il ne se forme pas de nitrure double comme dans le cas précédent, même pour des essais menés sous pression d'ammoniac ou d'azote d'une atmosphère. La totalité du sodium se dépose en miroir sur le tube réactionnel.

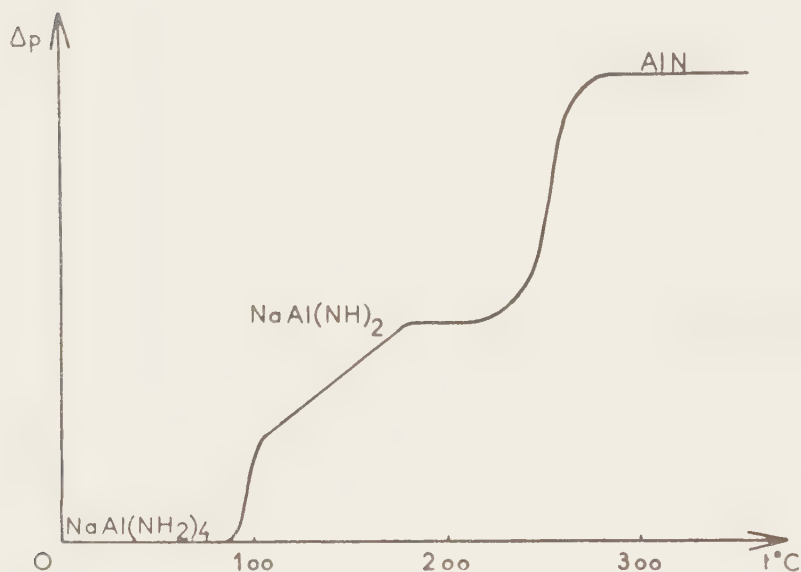


Fig.10 — Dégradation sous vide de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ (Vitesse de chauffe : $65^{\circ}\text{C}/\text{heure}$).

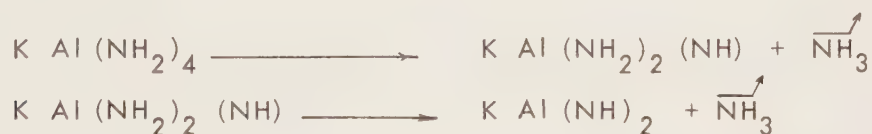
La décomposition thermique de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$, outre qu'elle ne conduit pas à la formation de nitrure double, diffère nettement de celle de $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ par la présence d'une cassure dans la courbe thermogravimétrique (fig. 10), avant même que soit atteint le palier correspondant au stade imidoaluminate.

Cette cassure correspond au départ d'une seule mole NH_3 par motif $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$. Toutefois, qu'elles qu'aient été les conditions expérimentales, vitesses de chauffe extrêmement lentes, essais sous pression d'ammoniac de une atmosphère, il n'a

pas été possible de caractériser alors un composé défini. La présence de cette cassure revêt cependant un grand intérêt. Le changement de pente traduit l'existence de deux vitesses de décomposition différente, mettant en évidence deux processus d'élimination de l'ammoniac.

III - DEGRADATION THERMIQUE DES AMIDOALUMINATES DE POTASSIUM ET DE RUBIDIUM

La dégradation thermique sous vide de l'amidoaluminate de potassium mène, comme dans les cas précédents, à un palier de poids constant entre 230 et 280 ° C, en relation avec la formation d'un imidoaluminate. Mais il se manifeste intermédiairement un nouveau palier entre 70 et 90 ° C correspondant au départ d'une seule mole NH_3 (fig.11). La décomposition se fait donc avec obtention intermédiaire d'un imidoamidoaluminate $\text{K Al}(\text{NH}_2)_2 (\text{NH})$:



Pour chaque stade, des analyses chimiques ont été effectuées afin de vérifier les données de l'analyse thermogravimétrique. $\text{K Al}(\text{NH}_2)_2 (\text{NH})$ et $\text{K Al}(\text{NH})_2$ sont bien cristallisés : les tableaux XI et XII donnent leurs spectres Debye-Scherrer.

L'imidoaluminate de potassium mène au nitrure d'aluminium, avec départ de l'alcalin au-delà de 280 ° C.

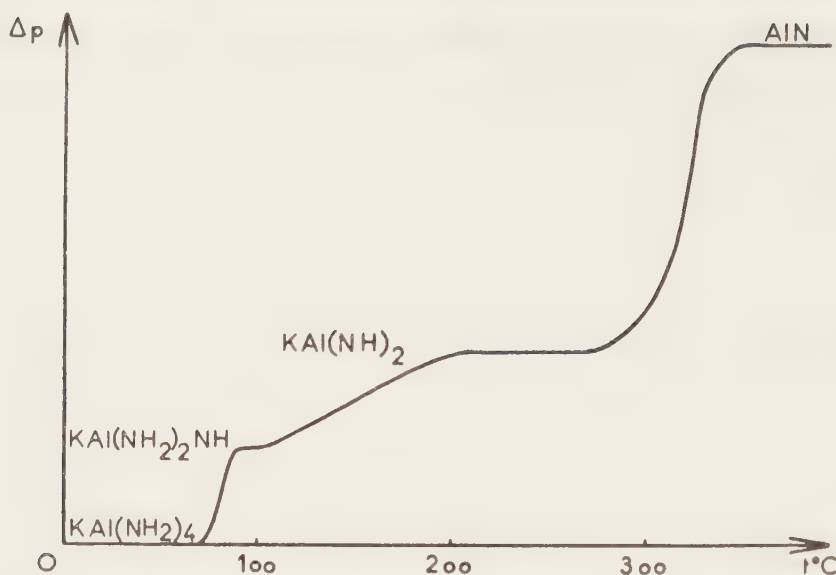


Fig.11. — Décomposition thermique sous vide de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$.
Vitesse de chauffe : $65^{\circ}\text{C}/\text{heure}$).

La décomposition thermique de l'amidoaluminate de rubidium se fait, sous vide, de façon analogue à celle de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$.

L'imidoaluminate $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$ se manifeste à partir de 100°C . Il est stable jusqu'à 115°C . L'imidoaluminate $\text{RbAl}(\text{NH})_2$ apparaît à 160°C et existe jusqu'à 200°C . Le terme ultime de la dégradation est le nitrure AlN . Les spectres Debye Scherrer de $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$ et de $\text{RbAl}(\text{NH})_2$ sont regroupés dans les tableaux XIII et XIV.

IV — DEGRADATION THERMIQUE DE L'AMIDOALUMINATE DE CESIUM

Chauffé sous vide $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ mène à 200°C à l'imidoaluminate $\text{CsAl}(\text{NH})_2$ qui se décompose lui-même au-delà de 250°C , avec départ d'alcalin et formation de nitrure d'aluminium (fig.12). Cependant, la dégradation marque son

originalité par rapport à celle des autres amidoaluminates par le fait qu'un premier palier de poids constant se manifeste entre 140°C et 160°C avant même l'obtention de l'imidoaluminate $\text{CsAl}(\text{NH})_2$. Ce palier correspond au départ de 3 moles NH_3 par ensemble de 2 motifs $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$. Le produit formé alors répond à la formule complexe $\text{Cs}_2\text{Al}_2(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_3$ en accord avec la perte de poids, le volume NH_3 dégagé et les analyses chimiques effectuées. Il est amorphe aux rayons X, l'imidoaluminate $\text{CsAl}(\text{NH})_2$ l'est également.

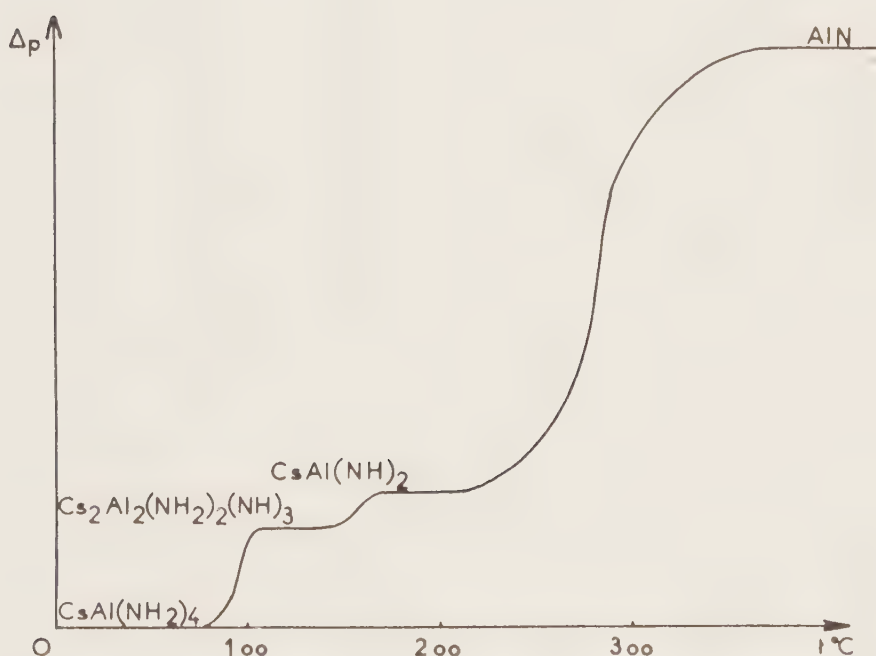


Fig.12. — Dégradation thermique sous vide de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ (Vitesse de chauffe : $65^{\circ}\text{C}/\text{heure}$).

TABLEAU XI

K Al (NH ₂) ₂ (NH)			
d _{mes}	I	d _{mes}	I
7,63	TF	2,198	tf
6,40	m	2,138	tf
5,83	m	2,033	ttf
5,29	f	1,975	tf
5,01	f	1,926	tf
4,73	m	1,885	tf
3,835	F	1,850	ttf
3,195	F	1,809	ttf
3,040	tf	1,712	tf
2,950	tf	1,668	tf
2,834	f	1,623	ttf
2,775	F	1,568	tf
2,713	m	1,517	tf
2,620	tf	1,443	tf
2,540	m	1,405	ttf
2,446	m	1,377	tf
2,333	tf	1,302	tf
2,277	tf	1,201	tf

TABLEAU XII

K Al (NH) ₂			
d _{mes}	I	d _{mes}	I
8,47	F	2,258	m
4,94	m	2,116	f
3,746	F	2,032	m
3,460	m	1,848	f
2,987	F	1,752	f
2,846	F	1,698	f
2,676	m	1,637	tf
2,604	m	1,570	f
2,488	f	1,479	f
2,429	f	1,418	tf
2,366	f	1,372	f

TABLEAU XIII

Rb Al (NH ₂) ₂ (NH)			
d _{mes}	I	d _{mes}	I
7,22	F	2,584	m
6,65	ttf	2,497	m
6,25	f	2,405	tf
5,92	tf	2,369	tf
5,56	f	2,312	tf
5,39	f	2,243	ttf
4,75	f	2,189	ttf
4,51	tf	2,101	tf
4,30	f	2,021	f
4,15	F	2,000	f
3,689	F	1,945	ttf
3,601	f	1,904	ttf
3,323	F	1,838	tf
3,118	f	1,808	tf
3,081	f	1,778	tf
2,985	m	1,700	tf
2,846	tf	1,665	tf
2,746	f	1,637	ttf
2,720	F	1,596	ttf
2,637	m	1,545	tf

TABLEAU XIV

Rb Al (NH) ₂			
d _{mes}	I	d _{mes}	I
11,47	m	2,688	m
8,56	m	2,574	F
6,27	tf	2,532	tf
5,12	f	2,364	f
4,32	f	2,120	tf
4,037	m	2,069	tf
3,81	m	2,023	m
3,44	F	1,938	tf
3,25	F	1,877	tf
3,134	f	1,718	m
2,816	F	1,627	f

V — SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Les dégradations thermiques ont été suivies par spectrométrie d'absorption infra-rouge. La formation d'imidoaluminates par décomposition thermique correspond à l'élimination de molécules NH_3 entre groupements NH_2^- des amidoaluminates de départ. Deux séries de conclusions nous semblaient pouvoir être déduites des spectres infra-rouge :

— Nous avons établi au chapitre II l'existence dans un certain nombre de cas de groupements NH_2^- non équivalents dans la structure. Chaque type de groupement est caractérisé par des fréquences ν_a et ν_s particulières et bien isolées. Dès lors des spectres infra-rouge réalisés en cours de dégradation doivent établir la disparition de tel groupement NH_2^- plutôt que celle de tel autre. Le cas du potassium est particulièrement intéressant ; la formation de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_2(\text{NH})$ par perte d'une mole NH_3 provient-elle d'une élimination de cette molécule entre groupements notés (a) ou entre groupements notés (b) dans $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4\beta$?

— Le départ d'ammoniac entraîne aussi une rupture de liaisons N-H. Les températures de dégradation devraient donc pouvoir être reliées aux constantes de force des vibrations N-H.

En fait l'étude des spectres infra-rouge réalisés en cours de dégradation ne permet absolument pas d'avancer une interprétation des mécanismes qui interviennent. Les bandes d'absorption du groupement NH_2^- (nous avons considéré les plus caractéristiques ν_a , ν_s et δ), disparaissent progressivement cependant que la vibration $\nu_{\text{N-H}}$ du groupement NH^- devient visible. Dès le début de dégradation les positions mêmes des bandes NH_2^- sont modifiées, témoignant en cela de profondes modifications structurales. Dans le cas de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4\beta$ il nous semble difficile d'avancer une hypothèse quant à la provenance de la première mole NH_3 éliminée.

Les constantes de force des vibrations N-H dans les amidoaluminates seront données au chapitre V dans le cadre d'une étude de la liaison aluminium-azote dans ces

dérivés. Leurs valeurs très voisines ne permettent pas de les relier aux températures de début de dégradations thermiques, lesquelles sont d'ailleurs également très proches. Ce résultat était prévisible pour au moins trois raisons :

- l'existence de types structuraux différents dans la série des amidoaluminates,
- la présence dans plusieurs cas de groupements NH_2^- non équivalents : si cette observation permet de suggérer valablement quelques hypothèses pour un dérivé donné (chapitre II), il paraît difficile d'étendre ces conclusions d'un composé à un autre ;
- les constantes de force des vibrations N-H, très voisines pour tous les amidoaluminates, tendent à établir que l'influence prédominante vis-à-vis des groupements NH_2^- est celle de l'aluminium et non celle de l'alcalin.

Nous avons vu (chapitre III) que tel est le cas notamment pour $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4\beta$ où les deux types de groupements NH_2^- correspondent à une coordinence dissymétrique de l'aluminium.

$\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ qui présente aussi deux types de groupements NH_2^- le doit sans doute à un octaèdre de coordination $\text{Al}(\text{NH}_2)_6^{--}$ partageant 4 sommets avec ses voisins et laissant libres deux sommets. Les structures de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4\beta$ et de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ font par ailleurs apparaître une coordinence "lâche" de l'alcalin par rapport aux groupements NH_2^- : dans le cas de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ nous avons d'ailleurs préféré parler de plus proches voisins plutôt que de coordinence pour l'ion Cs^+ .

Il est fort probable qu'en raison même de son environnement peu compact, l'alcalin joue un rôle important dès qu'une énergie thermique est communiquée à l'édifice, ceci expliquerait l'impossibilité de relier les spectres de départ aux spectres réalisés en cours de dégradation et notamment aux étapes correspondant à la formation d'amidoimidoaluminates.

L'obtention d'imidoaluminates $M Al(NH)_2$ est une constante de toutes les dégradations thermiques. Dans ce cas précis il nous a paru intéressant de comparer entre eux les spectres infra-rouge, fort simples dans la région $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, puisque seule s'y manifeste la vibration $\nu N-H$. Deux types de groupements NH^{--} peuvent être à chaque fois caractérisés. Le tableau XV donne les fréquences $\nu-NH$ observées dans chaque cas.

$M Al(NH)_2$	$\nu NH \text{ (I)}$	$\nu NH \text{ (II)}$
Li	3.195	3.230
Na	3.202	3.252
K	3.180	3.238
Rb	3.163	3.221
Cs	3.144	3.202

TABLEAU XV

Schmitz du Mont (14) a proposé pour $K V(NH)_2$ la configuration de haut polymère :



La reconnaissance de deux types de groupements NH^{--} dans les imidoaluminates suggère un type structural analogue pour ces dérivés:



CHAPITRE V

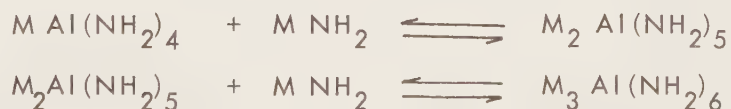
REACTIONS ACIDO – BASIQUES AU SEIN DE L'AMMONIAC LIQUIDE :

L'AMIDURE D'ALUMINIUM

LE PENTAAMIDOALUMINATE DE SODIUM

D'un point de vue purement théorique on peut prévoir pour les amidoaluminates, en solution dans l'ammoniac liquide, toute une série d'équilibres en fonction de l'acidité ou de la basicité dans ce milieu. Les conditions d'obtention nous montrent que les tétraamidoaluminates sont stables en milieu neutre : ils cristallisent en effet à partir de solutions exemptes d'amidure alcalin. Deux possibilités d'évolution sont à considérer :

— par augmentation de la basicité du milieu, les équilibres successifs suivants sont possibles :



— par augmentation de l'acidité, l'amidure d'aluminium doit précipiter selon :



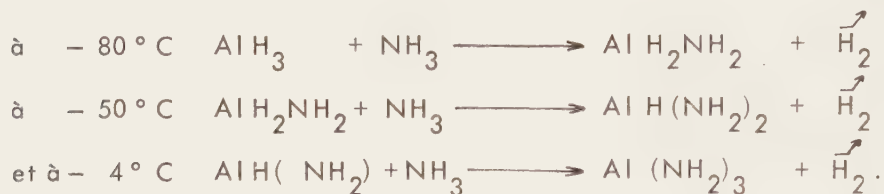
Nous nous sommes attachés à explorer ces deux possibilités d'évolution.

A — L'amidure d'aluminium

$\text{Al(NH}_2)_3$ a été obtenu pour la première fois en 1955 par Wiberg (3) par ammoniolyse à -40°C de AlH_3 .



La préparation s'avère délicate et l'auteur préconise d'opérer en plusieurs étapes : on aurait ainsi :



Par addition de chlorure d'ammonium à une solution d'amidoaluminate dans l'ammoniac liquide à température ordinaire, l'amidure $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ précipite instantanément.



Nous opérons avec un très léger déficit en chlorure d'ammonium et en partant de l'amidoaluminate de sodium, le chlorure de sodium étant aisément soluble dans l'ammoniac liquide. Le chlorure NaCl formé est éliminé en opérant un grand nombre de lavages à l'ammoniac liquide. Nous utilisons à cette fin le dispositif déjà décrit du tube en forme de T.

L'amidure obtenu dans ces conditions est très pur. Les dosages effectués sur des échantillons mis en solution nitrique nous ont donné :

	Al	N	$\frac{\text{N}}{\text{Al}} = 2,97$
% exp.	36,5	54,6	
% théor.	36,0	56,0	

$\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ est amorphe aux rayons X. Sur le spectre infra-rouge réalisé en cellule étanche, à température ordinaire, on observe la présence à 3.250 cm^{-1} d'une seule bande que nous attribuons à ν_a et $\nu_s \text{ NH}_2$. Cette bande, très large, implique la présence de liaisons de type hydrogène. Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par Novak et Portier (49) dans le cas de l'oxyamidure AlONH_2 . La déformation νNH_2 apparaît à 1.550 cm^{-1} .

La combinaison $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ se révèle très instable thermiquement. Portée sous vide à la température ordinaire, elle perd de l'ammoniac et le rapport N/Al s'abaisse à 2,6.

Une étude thermogravimétrique menée à vitesse de chauffe très lente (50 degrés/heure) montre un départ continu d'ammoniac tout au long de la dégradation. Il ne nous a pas été possible, même en opérant sous diverses pressions d'ammoniac (la pression demeurant toutefois toujours au plus égale à une atmosphère), de caractériser un imidoamidure d'aluminium dont la formation était attendue selon :



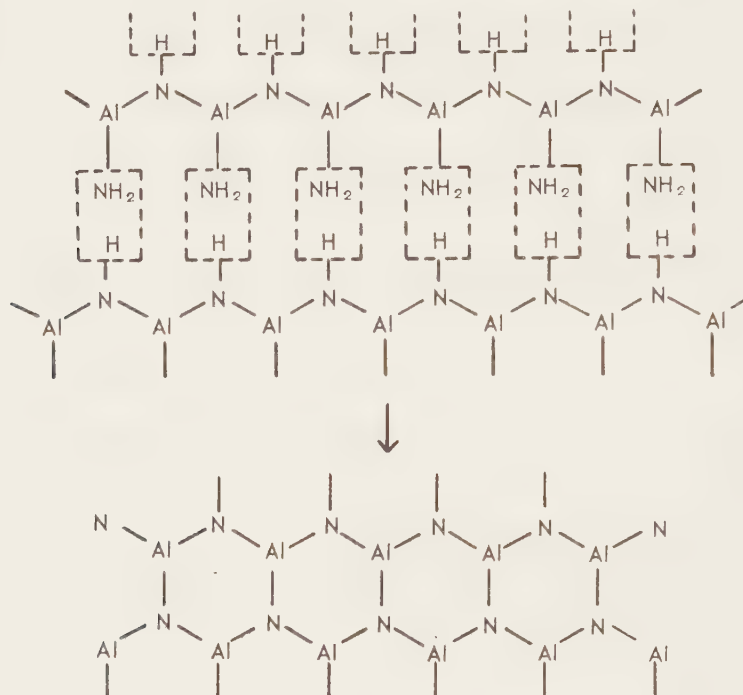
Le rapport N/Al s'abaisse très rapidement en début de dégradation, beaucoup moins vite ensuite : c'est ainsi que pour un échantillon porté deux heures à 300 ° C il s'établit à 1,27, 12 heures à 430 ° C, il ne descend qu'à 1,17. Les dernières fractions d'ammoniac ne partent qu'après des temps de chauffe prolongés à des températures de l'ordre de 550 à 560 ° C. A la suite d'essais réalisés au four à pyrolyse pendant des temps très longs (de l'ordre d'une semaine), le rapport N/Al a pris ainsi les valeurs limites suivantes : 1,25 à 300 ° C ; 1,14 à 430 ° C, 1,07 à 500 ° C.

Les spectres X réalisés sur des prises d'essais correspondant à diverses phases de la dégradation sont dépourvus de toute raie de diffraction de corps cristallisé. A partir de 480 ° C toutefois et pour des rapports $\text{N/Al} \leq 1,09$ le spectre du nitrure AlN se manifeste sous la forme de raies de diffraction larges et mal contrastées.

Proposant une interprétation de la formation de AlN à partir de $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$, Wiberg (3) fait intervenir un imidoamidure $\text{Al}(\text{NH})(\text{NH}_2)$; il ne donne aucune indication sur ses conditions de formation et sur ses caractéristiques structurales.

Le schéma avancé par Wiberg nous semble cependant très vraisemblable si l'on se réfère à nos résultats : la formation de $\text{Al}(\text{NH})(\text{NH}_2)$ est très probable au cours de la dégradation de l'amidure, mais, très instable, il se décomposerait aussitôt formé,

en accord avec le processus continu de dégradation que nous avons constaté. En lui attribuant une configuration de haut polymère analogue à celle avancée pour les imidoaluminates, le passage au nitrure Al N peut être considéré comme le résultat d'une filiation structurale simple basée sur l'élimination d'ammoniac selon :



Les fortes interactions de type hydrogène qui se maintiennent tout au long du processus de dégradation et que les spectres infra-rouge concrétisent par une large bande de valence ν NH constituent un argument supplémentaire en faveur d'une telle interprétation.

B — Le pentaamidoaluminate $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et son homologue $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$.

Le groupement NH_2^- occupe de par la valeur de son rayon ionique, $r_{\text{NH}_2^-} = 1,71 \text{ \AA}$, une position intermédiaire entre les ions F^- ($r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$) et Cl^- ($r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$).

Vis-à-vis du chlore, la coordinence de l'aluminium est quatre dans les chloroaluminates alcalins M Al Cl_4 . La structure peut se décrire sur la base de tétraèdres isolés $[\text{Al Cl}_4]^-$ entre lesquels se situent les ions alcalins (9).

Vis-à-vis du fluor, l'aluminium pratique la coordinence 6. L'extrême souplesse des systèmes de fluoaluminates traduit alors des arrangements structuraux différents d'un même polyèdre de coordination : l'octaèdre Al F_6^{---} . Des dérivés alcalins des types M Al F_4 , $\text{M}_2 \text{Al F}_5$, $\text{M}_5 \text{Al F}_{14}$ (11) correspondent à des condensations diverses de ces polyèdres de coordination, les hexafluoroaluminates $\text{M}_3 \text{Al F}_6$ constituant le cas limite avec octaèdres Al F_6^{---} isolés.

Bien que la taille du groupement NH_2^- le rapproche davantage de l'ion Cl^- que de l'ion F^- , l'existence de plusieurs séries d'amidoaluminates ne saurait être à priori exclue.

I — OBTENTION DE $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$

Les tétraamidoaluminates sont tous solubles dans l'ammoniac liquide. Ils ont tous été obtenus en présence d'un excès d'aluminium.

Nous avons étudié de façon systématique le comportement de solutions d'amidoaluminates alcalins dans l'ammoniac liquide en présence de quantités croissantes de l'amidure alcalin correspondant, jusqu'à ce que la saturation soit atteinte pour l'amidure M NH_2 . Toutefois, dans le cas du lithium, l'amidure étant très peu soluble, nous avons également opéré en présence d'une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide.

A la seule exception du cas du sodium, nous n'avons jamais pu isoler, par cristallisation à partir des solutions, un autre dérivé que le tétraamidoaluminate $\text{M Al}(\text{NH}_2)_4$. L'évaporation de solutions saturées en amidure alcalin mène en particulier à ce résultat. Si des associations anioniques autres que $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ existent au sein de la solution, elles ne semblent pas pouvoir conserver leur individualité propre dans des solides où seraient présents les ions K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Par contre, dans le cas du sodium, les solutions saturées en amidure laissent déposer, par évaporation de l'ammoniac, des cristaux translucides en forme d'aiguilles (cli-

ché F) fort différents des tablettes de tétraamidoaluminates $\text{Na Al (NH}_2)_4$ (cliché B). Leur diagramme X Debye Scherrer est original. L'analyse chimique effectuée sur quelques échantillons cristallins triés à la pince, selon les méthodes décrites au chapitre I, permet de leur attribuer la formule $\text{Na}_2 \text{Al (NH}_2)_5$. Les valeurs expérimentales, comparées aux valeurs théoriques sont en effet les suivantes :

	Na	Al	N
% obtenu	28,5	17,8	45,0
% théorique	30,0	17,6	45,7

L'évaporation de solutions non saturées en amidure alcalin conduit à un mélange de tétraamidoaluminate et de pentaamidoaluminate traduisant la présence au sein de la solution de l'équilibre :



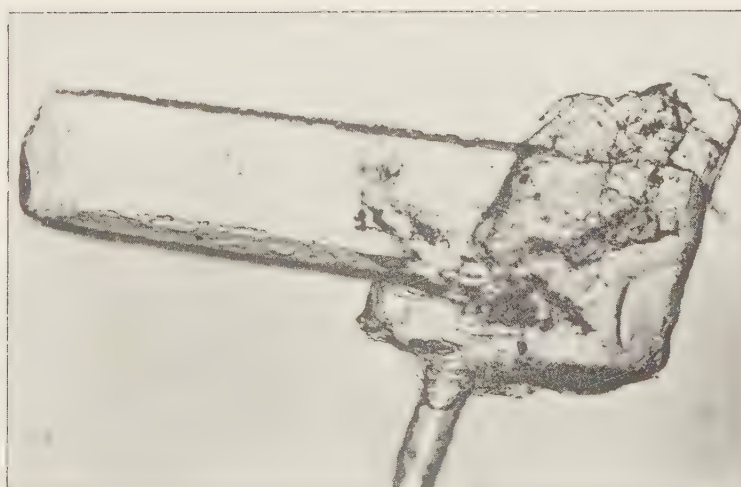
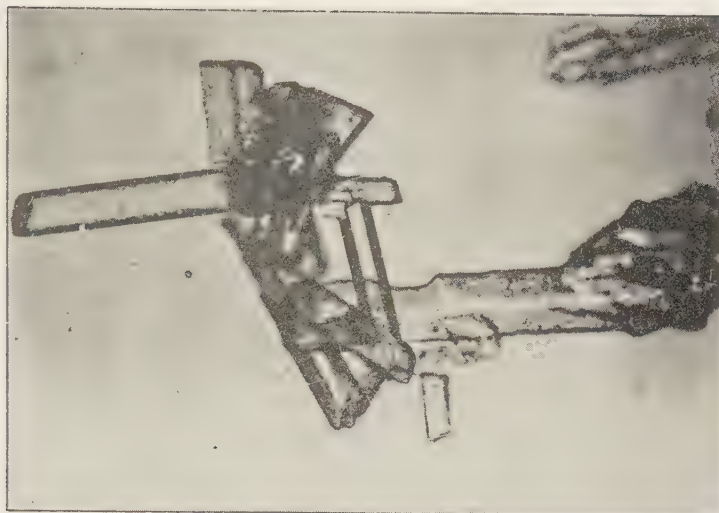
Aucune phase de composition intermédiaire entre $\text{Na Al (NH}_2)_4$ et $\text{Na}_2 \text{Al (NH}_2)_5$ n'a pu être isolée. Les diagrammes X présentent toujours le spectre du tétraamidoaluminate superposé à celui du pentaamidoaluminate.

II — SPECTRE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DE $\text{Na}_2 \text{Al (NH}_2)_5$

Le spectre d'absorption infra-rouge de $\text{Na}_2 \text{Al (NH}_2)_5$ effectué entre 4.000 et 1.000 cm^{-1} représenté sur la figure 13(a) apporte deux types de renseignements :

1 — il établit que les seuls groupements azotés présents sont bien du type NH_2^- . Aucune bande attribuable à l'ammoniac ou au groupement imine ne se manifeste.

2 — il oblige à distinguer deux types de groupements NH_2^- . Le tableau XVI rend compte des différentes bandes d'absorption observées. Au premier type de grou-



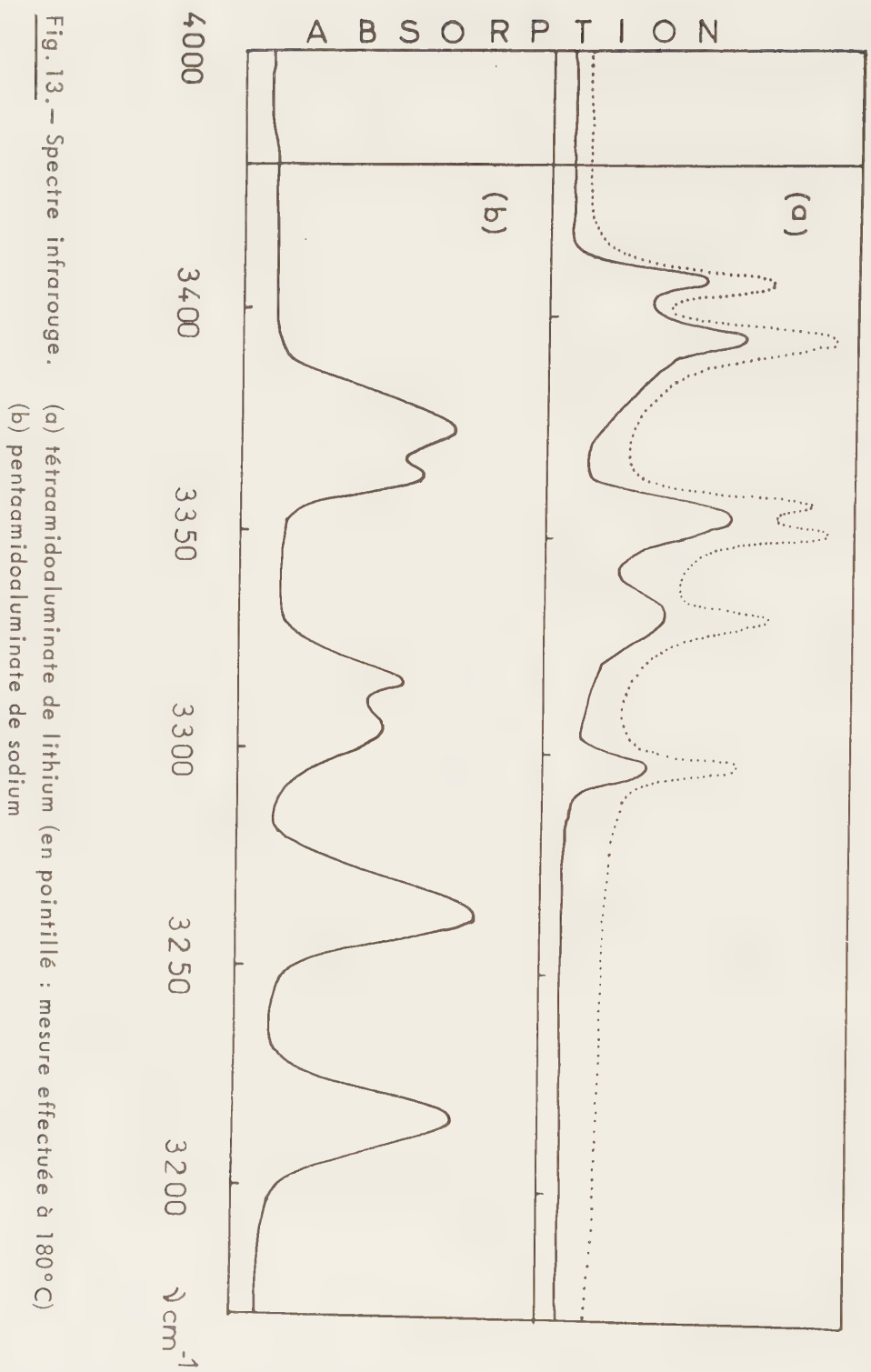
Cliché F - Cristaux de pentamidoaluminate de sodium (grossissement : 20)

pement NH_2^- , noté (a), correspondent des vibrations de valence ν_a et ν_s qui subissent un éclatement en deux composantes par effet de cristal et se situent respectivement à 3374 et 3361 cm^{-1} d'une part, 3315 et 3303 cm^{-1} d'autre part. Pour le deuxième type de groupement NH_2^- , noté (b), ν_a se situe à 3260 cm^{-1} et ν_s à 3215 cm^{-1} . La vibration de cisaillement δNH_2 , qui subit un éclatement, est observée à 1556 et 1541 cm^{-1} pour les deux types de groupements.

Dans les deux cas, l'écart $\nu_a - \nu_s$ (59 cm^{-1} et 45 cm^{-1}) est de l'ordre de grandeur observé dans les tétraamidoaluminates.

fréquences			Attribution		
3374	m	}	ν_a	NH_2	(a)
3361	m				
3315	m	}	ν_s	NH_2	(a)
3303	m				
3260	F		ν_a	NH_2	(b)
3215	F		ν_s	NH_2	(b)
1556	m		δ	NH_2	
1541	m				

TABLEAU XVI



La formule $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ne peut s'expliquer sur la base de tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$. La présence de deux types de groupements NH_2^- ne saurait donc valablement être expliquée par une coordinence 4 dissymétrique de l'aluminium. Elle suggère au contraire l'exercice de la coordinence 6 pour l'aluminium. Dans cette hypothèse les octaèdres de coordination $\text{Al}(\text{NH}_2)_6^{3-}$ partageraient chacun deux sommets avec des octaèdres voisins. Les deux types de groupement NH_2^- correspondraient aux sommets partagés et aux sommets non partagés.

Dans le cas des tétraamidoaluminates $\text{M Al}(\text{NH}_2)_4$, $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme β et $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ présentent aussi deux types de groupements NH_2^- . La recherche de la structure de $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4^\beta$ a permis d'établir qu'il s'agissait dans ce cas d'une coordinence dissymétrique de l'aluminium. Les spectres infra-rouge de $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ forme β sont très différents, indiquant par là que les deux types de groupements NH_2^- observés dans l'un et l'autre cas sont très vraisemblablement la traduction de modèles structuraux non identiques.

Le rapprochement des spectres d'absorption infra-rouge de $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ et de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ (fig. 13), fait apparaître leur similitude : la nécessité de distinguer entre deux types de groupements NH_2^- pourrait alors recevoir dans les deux cas la même explication. Si, dans ces conditions, $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ possédait une structure résultant de la condensation de polyèdres de coordination $\text{Al}(\text{NH}_2)_6^{3-}$ avec mise en commun de deux sommets, une structure possible pour $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ pourrait s'interpréter sur la base d'une condensation des mêmes polyèdres avec mise en commun non plus de deux, mais de quatre sommets (fig. 14).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes attachés à déterminer la structure de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ pour lequel nous avons pu obtenir de beaux échantillons monocristallins en forme d'aiguilles.

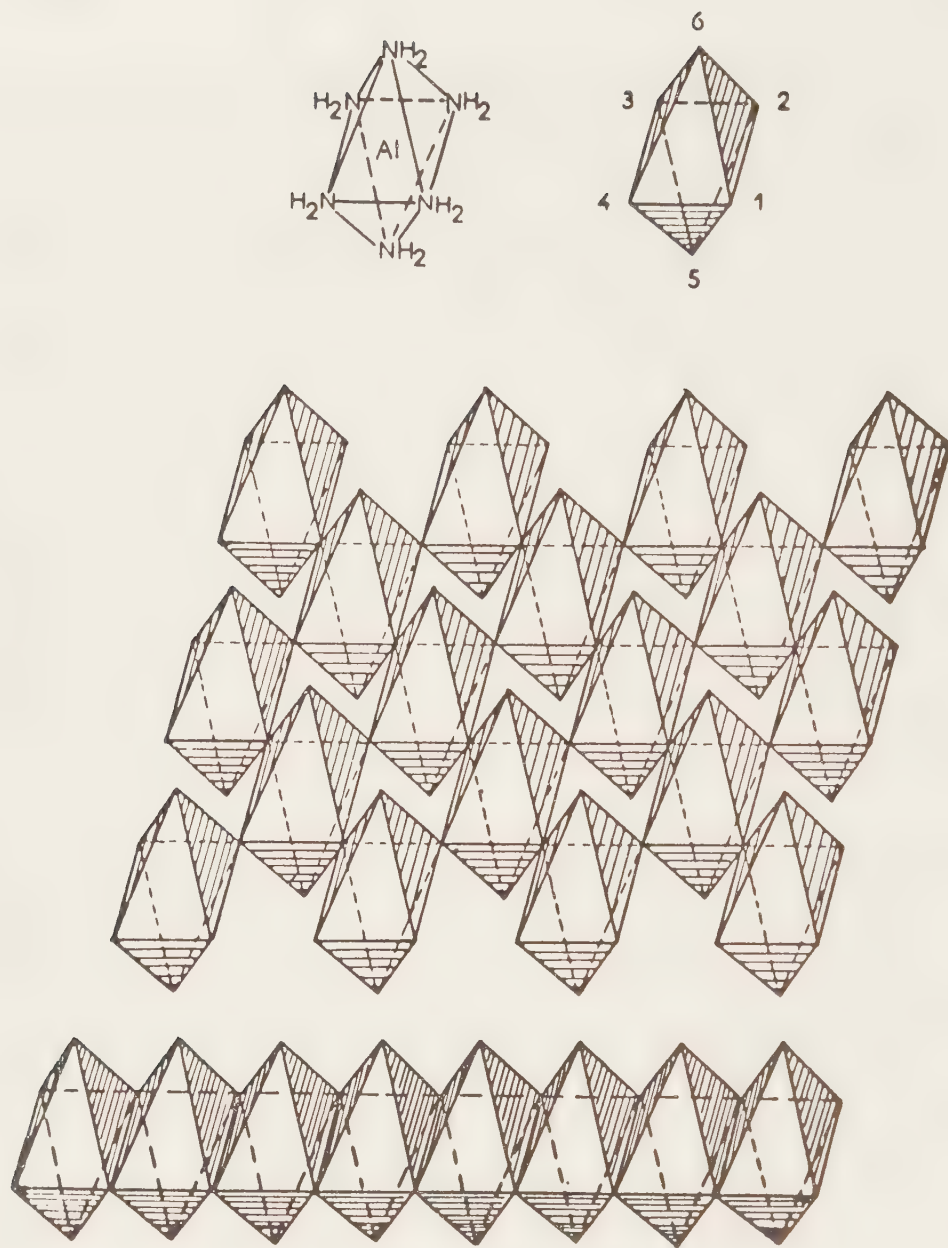
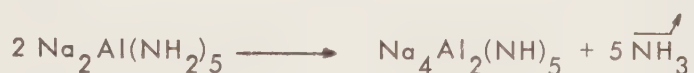


Fig. 14.—

III — DEGRADATION THERMIQUE DE $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$

Comme tous les tétraamidoaluminates, le pentaamidoaluminate de sodium n'est pas très stable thermiquement. Chauffé sous vide, il se décompose dès 70°C. Un palier de poids constant se manifeste entre 320°C et 350°C. L'analyse chimique et la perte de poids montrent qu'il s'est formé un imidoaluminate selon :



Cet imidoaluminate de sodium est amorphe aux rayons X. Au-delà de 350°C, il se décompose à son tour. Le sodium se dépose sur le tube réactionnel ; il ne reste alors dans la nacelle que du nitrure d'aluminium. Même effectuée sous pression d'ammoniac de 1 atmosphère, la décomposition de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ne conduit pas à la formation de nitrure double.

La courbe de dégradation thermique (fig. 14) de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ présente, entre 70° et 320°C plusieurs cassures. Il s'agit probablement de phénomènes liés à des processus différents d'élimination de l'ammoniac, comme nous l'avons déjà observé pour les dégradations des tétraamidoaluminates, à l'exception du cas du lithium.

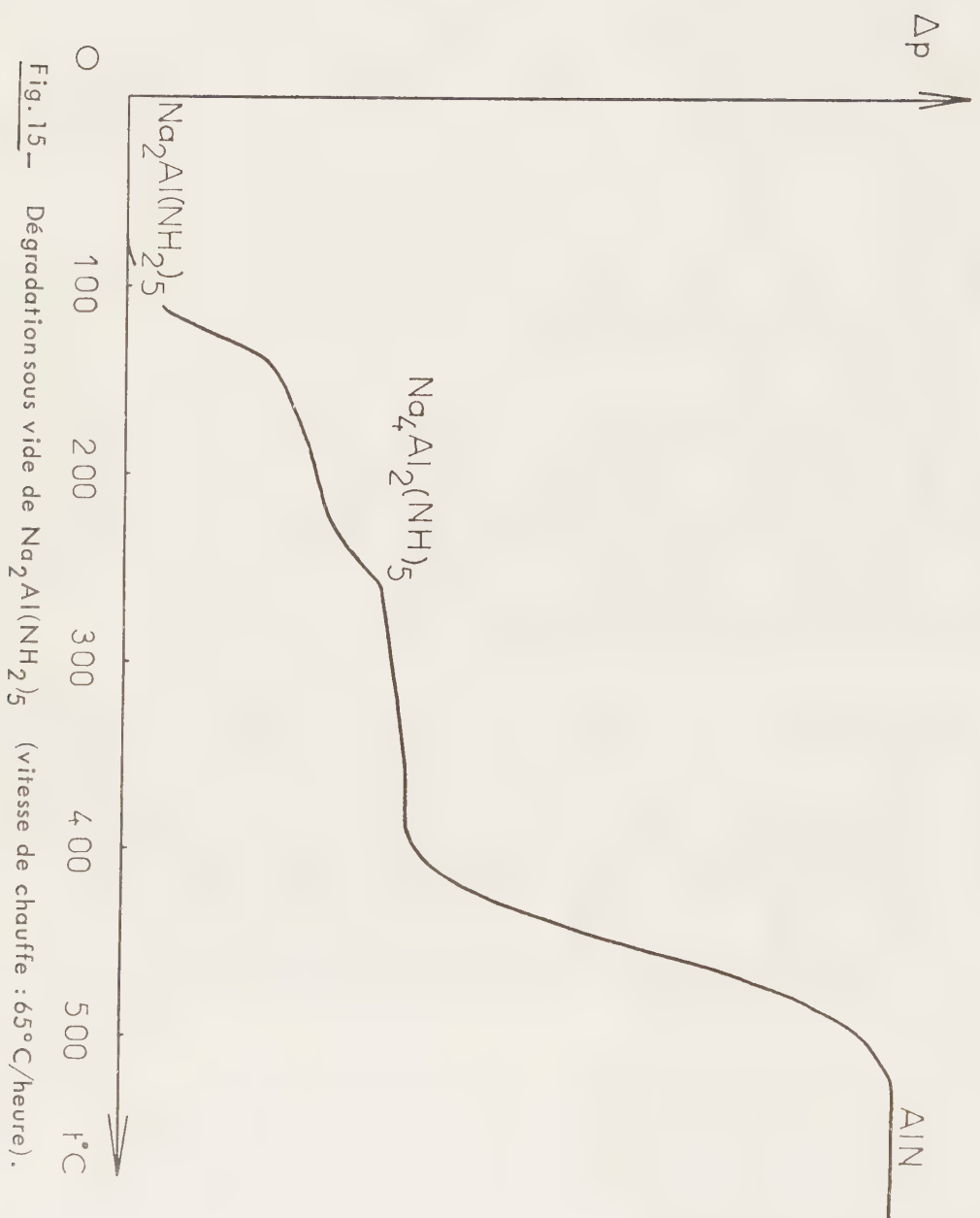


Fig. 15 - Dégénération sous vide de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ (vitesse de chauffe : $65^\circ\text{C}/\text{heure}$).

IV — STRUCTURE DE $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$

Les cristaux de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ qui peuvent atteindre cinq à six millimètres de longueur ont été soumis à une étude radiocristallographique dans les conditions et selon les méthodes exposées au chapitre II.

La reconnaissance des éléments de symétrie, effectuée sur des diagrammes de Laue par transmission permet de caractériser une maille orthorhombique. Un cliché de Bragg selon l'axe de croissance a conduit à la période d'identité correspondante cependant que les deux autres paramètres ont été obtenus à partir de diagrammes de Weissenberg et de précession de Buerger. Après affichage, par indexation des spectres de poudre, les valeurs de ces paramètres sont les suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 23,56 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 19,36 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,78 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau XVII rend compte de l'indexation des différentes distances interréticulaires observées sur les spectres de poudre. Les conditions d'existence observées pour les différentes taches sont :

$$\begin{aligned} h \ k \ l & \text{ avec } h + k = 2n \\ h \ k \ 0 & \text{ avec } h = 2n \text{ et } k = 2n \\ 0 \ 0 \ l & \text{ avec } l = 2n \end{aligned}$$

Seuls les groupes Cmma et A2mb ne sont pas incompatibles avec les extinctions observées.

La densité mesurée, $d_{\text{mes}} = 1,30$, implique la présence de 16 motifs $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ par maille élémentaire ($d_{\text{calculée}} = 1,31$).

d_{mes}	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l	d_{mes}	$d_{\text{calc.}}$	h k l	l
7,49	7,48	2 2 0	m		{ 2,125	4 8 1 }	
5,88	5,89	4 0 0	ttf	2,128	{ 2,134	1 7 2 }	tf
5,54	5,55	0 2 1	F		{ 2,124	1 3 3 }	
5,01	{ 5,03	4 2 0 }	TF	2,100	2,110	4 0 3	f
	{ 5,02	2 2 1 }			{ 2,043	1 9 1 }	
4,68	4,67	1 3 1	tf	2,052	{ 2,060	9 1 2 }	f
					{ 2,058	3 3 3 }	
4,46	{ 4,47	2 4 0	F		{ 2,031	1 1 1 1 }	
	{ 4,45	4 0 1			2,022	1 0 4 1 }	
4,02	{ 4,04	4 2 1 }	m	2,027	{ 2,020	8 4 2 }	tf
	{ 4,02	3 3 1 }			2,026	5 1 3 }	
3,743	{ 3,739	4 4 0 }	m		2,033	7 5 2 }	
	{ 3,736	2 4 1 }			{ 1,971	6 8 1 }	
3,635	3,638	6 2 0	m	1,972	{ 1,973	9 3 1 }	tf
3,316	3,318	5 3 1	m		{ 1,969	0 8 2 }	
3,275	3,274	4 4 1	f	1,908	1,910	2 0 0 1	m
3,201	{ 3,206	6 2 1 }	f	1,892	{ 1,897	1 0 2 2 }	tf
	{ 3,199	0 2 2 }			{ 1,894	3 5 3 }	
3,100	3,091	3 5 1	f		{ 1,870	8 8 0 }	
3,047	3,049	6 4 0	f	1,869	{ 1,868	4 8 2 }	f
2,971	{ 2,979	7 1 1 }	f		{ 1,867	7 1 3 }	
	{ 2,977	1 3 2 }			{ 1,851	1 2 2 1 }	
2,920	2,914	0 6 1	m	1,846	{ 1,839	0 6 3 }	f
2,837	2,830	4 6 0	m		{ 1,851	2 1 0 1 }	
2,787	2,781	6 4 1	m		{ 1,830	9 7 1 }	
	{ 2,731	7 3 1 }			1,832	1 0 6 1 }	
2,730	{ 2,737	5 5 2 }	m	1,827	{ 1,827	9 5 2 }	f
	{ 2,724	5 1 2 }			{ 1,829	2 6 3 }	
2,614	2,611	4 6 1	tf		{ 1,831	8 6 2 }	
2,534	{ 2,531	5 3 2 }	f		{ 1,806	1 1 5 1 }	
	{ 2,536	1 5 2 }			1,802	8 8 1 }	
2,503	{ 2,493	6 6 0 }	ttf	1,802	{ 1,808	7 7 1 }	m
	{ 2,511	4 4 2 }			{ 1,801	7 3 3 }	
2,473	2,480	6 2 2	ttf		{ 1,760	6 8 2 }	
	{ 2,420	0 8 0 }		1,759	{ 1,763	8 2 3 }	m
2,426	{ 2,423	9 1 1 }	m		{ 1,736	6 1 0 0 }	tf
	{ 2,426	3 5 2 }		1,738	{ 1,743	1 3 1 1 }	
2,380	2,379	7 5 1	f		{ 1,688	1 0 8 0 }	
2,343	{ 2,340	6 6 1 }	f	1,691	{ 1,695	0 0 4 }	tf
	{ 2,337	0 6 2 }			{ 1,690	1 3 3 1 }	
2,285	{ 2,289	1 0 2 0 }	f		{ 1,664	3 1 1 1 }	
	{ 2,284	9 3 1 }		1,668	{ 1,673	1 2 2 2 }	tf
	{ 2,238	4 8 0 }			{ 1,669	0 2 4 }	
2,245	{ 2,238	2 8 2 }	f	1,625	{ 1,628	1 2 6 1 }	f
	{ 2,250	5 7 1 }			{ 1,629	4 0 4 }	
	{ 2,240	7 3 1 }					
	{ 2,243	5 5 2 }					
2,169	{ 2,169	1 0 2 1 }	tf				
	{ 2,167	8 2 2 }					
	{ 2,172	4 6 2 }					

TABLEAU XVII

Le noircissement des taches de diffraction obtenues sur diagrammes de Weissenberg intégrés a été mesuré au microdensitomètre Nonius pour différentes séries de plans $h k l$. Après correction par le facteur de Lorentz-Polarisation ces mesures nous ont conduit aux différentes valeurs $|F_{hkl}|^2$ que nous utilisons pour effectuer les sommes de Patterson.

Le cliché G représente la projection de la fonction de Patterson sur le plan $h k 0$, effectuée au photosommateur de Von Eller.

L'examen des diagrammes de Patterson généralisés ne permet pas d'envisager en toute certitude des positions atomiques pour les différents types d'atomes. La difficulté d'interprétation est une conséquence directe des deux faits suivants :

- les ions Na^+ et Al^{+++} isoélectroniques ont même facteur de diffusion atomique ;
- le nombre de motifs par maille élémentaire est très élevé.

Afin de préciser la nature des sites occupés par l'aluminium dans la structure, nous avons dû avoir recours à la méthode de l'atome lourd. Ceci nous a conduit à préparer le pentaamidogallate $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ susceptible de présenter une structure analogue à celle de $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$.

Les tétraamidogallates $\text{M Ga}(\text{NH}_2)_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ont été préparés par R. Guarino et J. Rouxel (50) (51). $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$ étant soluble dans l'ammoniac liquide nous avons étudié son comportement en présence de quantités croissantes d'amidure de sodium. Les solutions saturées en Na NH_2 laissent déposer, comme dans le cas de l'amidoaluminate, des cristaux de forme allongée différents des plaquettes $\text{Na Ga}(\text{NH}_2)_4$. L'analyse de ces cristaux conduit à leur attribuer la formule $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$:

	Na	Ga	N
% obtenu	22,5	35,0	34,7
% théorique	23,5	35,6	35,7

L'étude radiocristallographique des cristaux permet de caractériser une maille orthorhombique de paramètres :

$$\begin{array}{rcl} a & = & 23,52 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b & = & 19,42 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c & = & 6,78 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{array}$$

Le nombre de motifs $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ par maille élémentaire est encore de 16 comme dans le cas du dérivé aluminique ($d_{\text{mes.}} = 1,66$, $d_{\text{théor.}} = 1,68$). Les extinctions systématiques sur les taches hkl ne laissent également possibles que les groupes d'espace Cmma et A2mb .

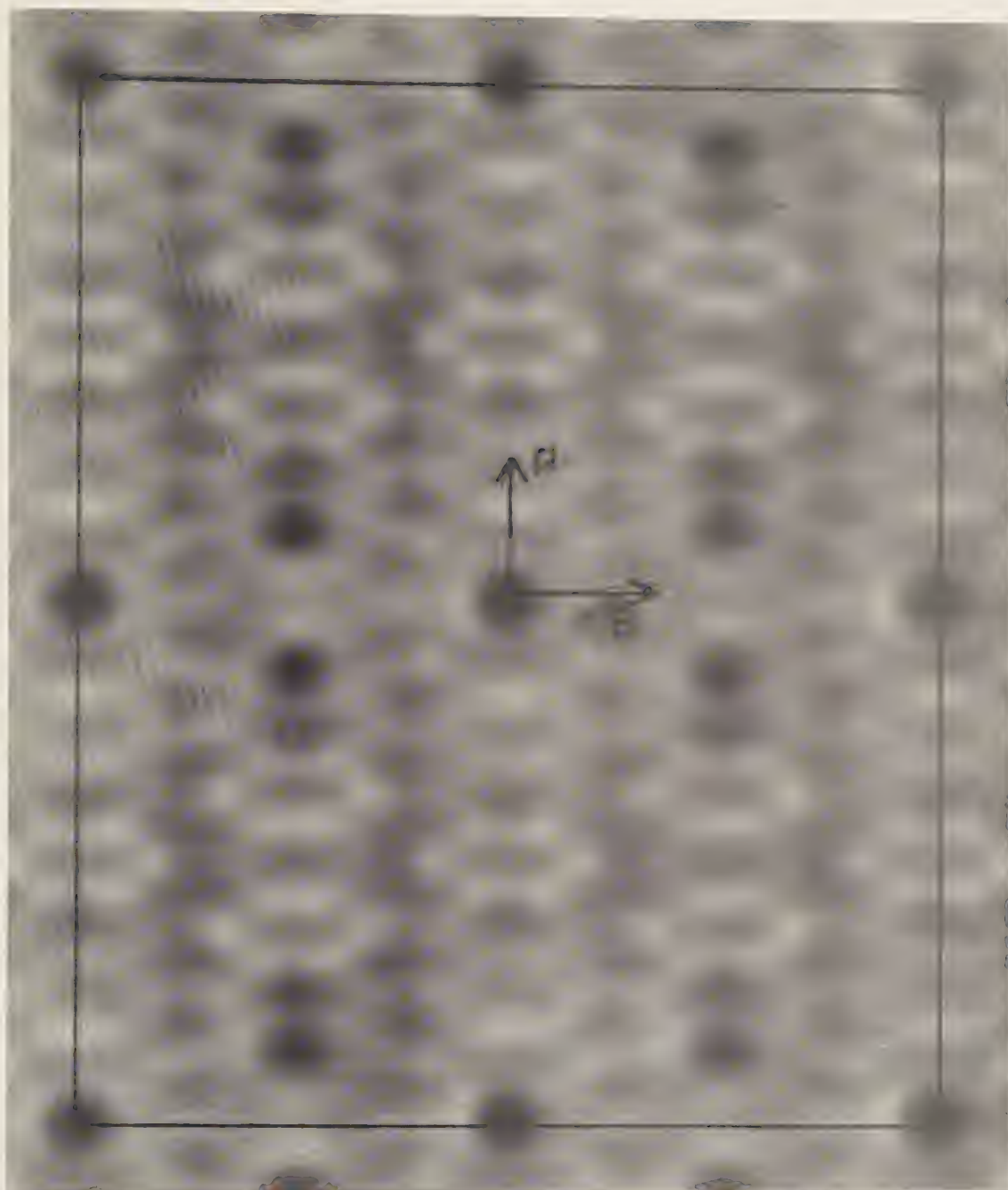
L'isotypie entre $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ s'avérant très probable, nous avons réalisé les diagrammes de Patterson de $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$. Cette étude (clichés G et H) montre que les différences structurales notables existent entre $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et $\text{Na}_2 \text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ et qu'il n'est pas possible d'étendre au premier des conclusions inspirées par les diagrammes du second. En l'absence d'un dérivé isotype de $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ il nous paraît très difficile d'arriver à une connaissance complète de la structure de ce dérivé pour les deux raisons déjà mentionnées :

- Na^+ et Al^{+++} isoélectroniques ont même facteur de diffusion.
- il y a 16 motifs $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ par maille élémentaire soit 32 sodium, 16 aluminium et 80 azote à placer.

Dans $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ les spectres d'absorption infra-rouge s'accordent avec l'exercice par l'aluminium de la coordinence 6 vis-à-vis des groupements NH_2^- . Le fait que la coordinence 6 soit déjà présente dans le tétraamidoaluminate pouvait être considéré comme un indice favorable d'un point de vue théorique pour l'obtention d'un pentaamidoaluminate $\text{Li}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ où cette même coordinence serait présente. Il



Cliché G - $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan xyo.



Cliche H - $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$ - Projection de la fonction de Patterson sur le plan xy_0

nous a semblé anormal par ailleurs que le sodium se singularise au sein de la famille des alcalins et que son comportement ne puisse être relié ni à celui des éléments qui le suivent ni au lithium qui le précède. L'impossibilité d'obtenir un penta ou un hexaamidoaluminate dans le cas du potassium, du rubidium, du césium en dépit de l'extrême solubilité des amidures correspondants dans l'ammoniac liquide, nettement supérieure à la solubilité de Na NH_2 , semble interdire toute voie de recherche de ce côté. Par contre on peut attribuer l'échec des tentatives réalisées dans le cas du lithium à la très faible solubilité de Li NH_2 dans l'ammoniac liquide dans les conditions opératoires mises en œuvre jusqu'à présent. Des essais effectués à température plus élevée, jusqu'à 60°C , de façon à augmenter cette solubilité, n'ont pas permis d'obtenir un pentaamidoaluminate de lithium.

Si l'on dresse un tableau des amidoaluminates alcalins en fonction du type de coordination exercé par l'aluminium le sodium y joue un rôle particulier : il marque la limite entre la coordination 6 présente dans $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$ et la coordination 4 qui se manifeste de $\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$ à $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$:

Coordination 6	
$\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$	$\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$
Coordination 4	
$\text{Na Al}(\text{NH}_2)_4$	$\text{K Al}(\text{NH}_2)_4$ α et β $\text{Rb Al}(\text{NH}_2)_4$ $\text{Cs Al}(\text{NH}_2)_4$

On sait (tableau XVIII) que le groupement NH_2^- présente un rayon apparent nettement plus faible dans les amidures de lithium et de sodium que dans les autres amidures alcalins. Il est possible que ce fait se reproduise dans la série des amidoaluminates et autorise la coordination 6 pour l'aluminium dans $\text{Li Al}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na}_2 \text{Al}(\text{NH}_2)_5$, alors que la coordination quatre, normale d'après les valeurs des rayons ioniques $r_{\text{Al}^{+++}}$ et $r_{\text{NH}_2^-}$, apparaît dans tous les autres cas.

TABLEAU XVIII

Alcalin	Li	Na	K	Rb	Cs
Rayon $\text{NH}_2^- (\text{\AA})$	1,67	1,60	1,73	1,72	1,74

CHAPITRE VI

CONSIDERATIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES TETRAAMIDOALUMINATES

LIAISON METAL AZOTE DANS LES AMIDOALUMINATES

ETUDE PAR R.M.N. DES TETRAAMIDOALUMINATES

A - LIAISON METAL - AZOTE DANS LES AMIDOALUMINATES

Les indications concernant la nature de la liaison métal-azote dans le cas des amidures et imidures métalliques dérivent essentiellement d'études menées par spectrométrie infra-rouge. Les renseignements obtenus alors peuvent être de deux types : ils concernent soit les vibrations métal-azote, soit les vibrations azote-hydrogène des groupements NH^{--} , NH_2^- ou NH_3 .

— les vibrations métal-azote, vibrations de squelette, qui se produisent aux basses fréquences conduisent directement à des indications précieuses sur la liaison métal-azote, mais essentiellement à la condition que la distance métal-azote soit connue. Cette distance est effectivement connue dans un certain nombre d'amidures parmi les plus ioniques, amidures alcalins et alcalino-terreux notamment dont on connaît les structures cristallines. Si la distance métal-azote n'est pas connue, la position dans l'échelle des fréquences de la vibration M-N donne cependant des indications qualitatives par référence aux autres cas étudiés. Il convient cependant de remarquer que les vibrations métal-azote interviennent le plus souvent à des fréquences très basses où leur identification est par ailleurs difficile car elles se présentent dans la même région qu'un certain nombre de vibrations externes du groupement NH_2^- (τ , ρ , γ NH_2^-).

— les diverses vibrations N-H des groupements NH^{--} , NH_2^- , ou NH_3 , sont quant à elles influencées par la liaison métal-azote contigüe et de ce fait peuvent aussi renseigner, indirectement toutefois, sur la charge électronique de l'azote et sur la

nature de la liaison métal-azote. On peut alors faire dériver de ceci des renseignements précieux sur la liaison métal-azote dans les amidures et imidures fort nombreux dont la structure demeure inconnue.

Les renseignements sur la nature de la liaison métal-azote dans ce type d'étude se déduisent alors du calcul des constantes de force associées aux vibrations. En fait, ce que l'on atteint de cette façon, ce n'est pas tellement la connaissance précise d'une liaison métal-azote donnée, mais bien plutôt le sens d'évolution de cette liaison dans une série de dérivés homologues.

L'étude des amidures alcalins, alcalinoterreux et celle d'autre part d'amidures présentant une liaison métal-azote à caractère covalent plus marqué tels que Al ONH_2 , $\text{Cr}(\text{NH}_2)_3$, $\text{K Be}(\text{NH}_2)_3$, $\text{K}_2\text{Sn}(\text{NH}_2)_6$ a été faite par Bouclier et Hagenmuller (25). Cette étude montre une évolution régulière de la constante de force de valence de l'ion NH_2^- en fonction de la nature de la liaison métal-azote. Pour une liaison essentiellement ionique comme dans le cas de l'amidure de césium la constante est faible alors qu'elle est forte pour une liaison à caractère covalent marqué. Il y a une évolution de la valeur de la constante de force en relation directe avec l'accentuation du caractère covalent. Si on rapproche par ailleurs ces résultats de ceux qui ont été obtenus pour les groupements NH_3 , NH_2^- , NH^{--} dans des composés ayant le même cation et où k varie dans le sens

$k_{\text{NH}_3} > k_{\text{NH}_2^-} > k_{\text{NH}^{--}}$, il semble absolument logique de relier la variation de la constante de force de valence à la charge électronique de l'azote. De l'ensemble des études réalisées sur les amidures, il ressort que l'on peut classer les éléments métalliques dans un certain ordre en fonction du caractère plus ou moins covalent de la liaison métal-azote. Cette classification a été particulièrement bien rendue apparente par Bouclier et Hagenmuller qui ont proposé de tracer la courbe $k = f\left(\frac{Z_e}{r^2}\right)$ où l'on fait intervenir à la fois la charge et la taille du cation (fig. 16).

Pour un atome très polarisant par exemple comme le beryllium, la liaison métal-azote est fortement covalente, le doublet de l'azote est très délocalisé, la charge portée par cet atome est faible et ceci entraîne une constante de force élevée.

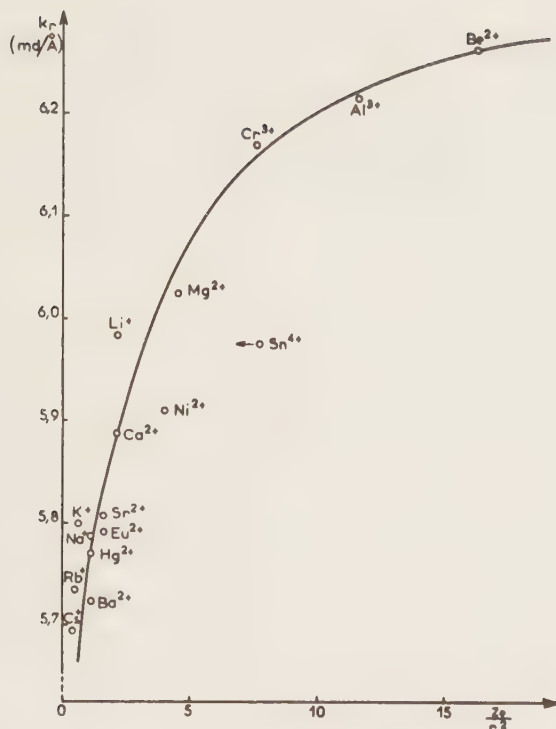


Fig. 16.-

Dans un groupement XY_2 de symétrie C_{2v} , isolé du reste du réseau et mécaniquement stable, la constante de force k_r des liaisons $X-Y$ prend la forme (53)

$$k_r = \frac{2 \pi^2 C^2}{N} \left[\frac{\nu_3^2}{\mu_H + 2 \mu_N \sin^2 \frac{\alpha}{2}} + \frac{\nu_1^2}{\mu_H + 2 \mu_N \cos^2 \frac{\alpha}{2}} \right]$$

- α est l'angle $Y X Y$ dont la valeur est prise égale à $104^\circ 18'$ (25)
- ν_1 est la valeur en cm^{-1} de la fréquence de vibration de valence symétrique (ν_s)
- ν_3 est la valeur en cm^{-1} de la fréquence de vibration de valence antisymétrique (ν_a)
- N est le nombre d'Avogadro.
- C est la vitesse de la lumière.
- μ_H et μ_N sont les masses réduites des atomes H et N .

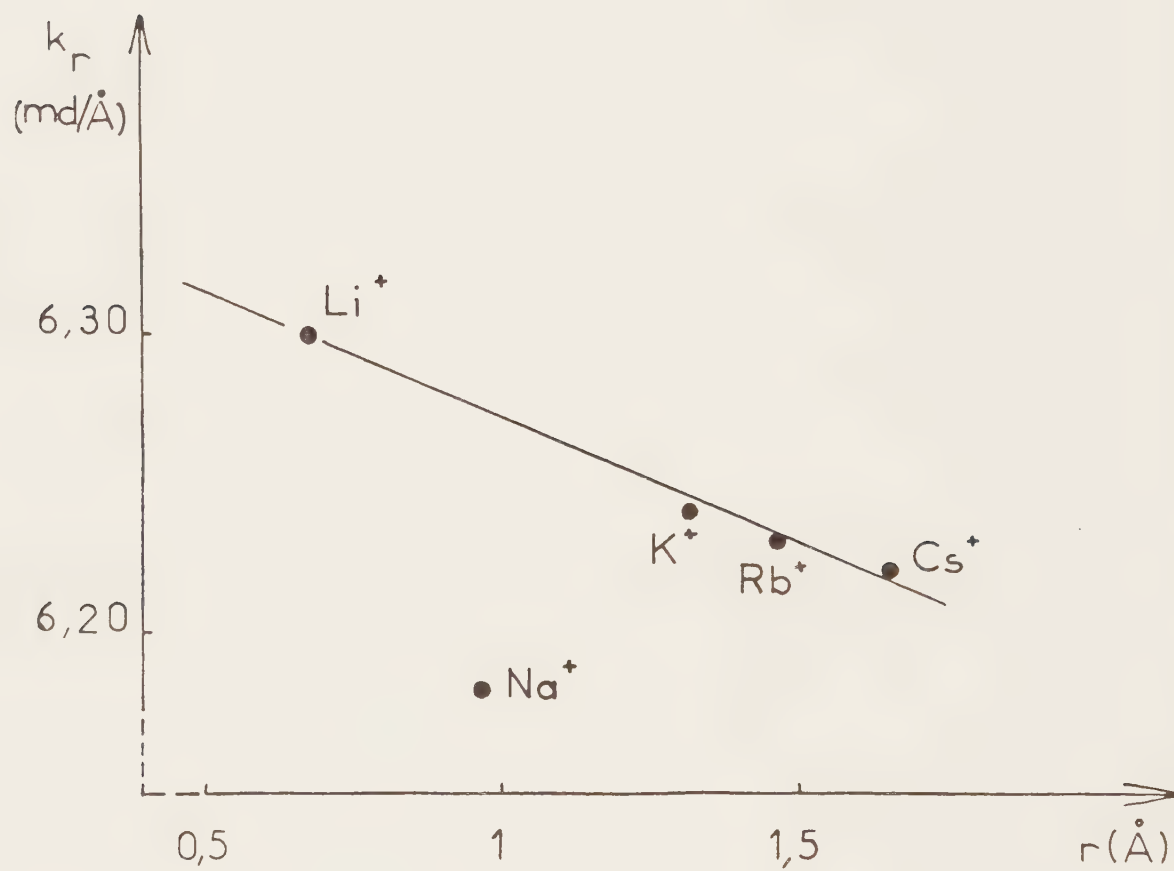


Fig. 17.-

Pour faire le calcul nous avons considéré les vibrations ν_1 et ν_3 des amidoaluminates $M Al(NH_2)_4$ de sodium, potassium forme α , rubidium, césium dont les spectres d'absorption infra-rouge, très simples, se réfèrent tous à un seul et même type de groupement NH_2^- et à la pratique par l'aluminium de la coordinence quatre.

Dans le but de pouvoir étendre notre calcul au dérivé du lithium, nous avons pris pour ν_1 et ν_3 les valeurs trouvées dans le cas du groupement NH_2^- noté (a), groupement dont nous avons déjà signalé (chapitres II et V) la similitude avec les groupements NH_2^- des amidoaluminates précédents.

Les valeurs en millidynes par angström obtenues pour k_r sont rassemblées dans le tableau XIX.

$M Al(NH_2)_4$	ν_1 cm^{-1}	ν_3 cm^{-1}	k_r md $\text{\AA}^{-1}$
Li $Al(NH_2)_4$	3.357	3.402	6,30
Na $Al(NH_2)_4$	3.317	3.380	6,18
K $Al(NH_2)_4$	3.329	3.404	6,24
Rb $Al(NH_2)_4$	3.331	3.398	6,23
Cs $Al(NH_2)_4$	3.328	3.394	6,22

TABLEAU XIX

On constate que la constante de force diminue du lithium au césium. Si l'on porte les valeurs obtenues pour k_r en fonction du rayon du cation M^+ , on observe une décroissance sensiblement linéaire quand le rayon du cation augmente (fig.17). Toutefois le point relatif au composé du sodium présente un écart sensible à la droite de variation. Ce phénomène déjà constaté dans le cas des amidures alcalins (25) a été dans ce cas rapproché du fait que l'ion NH_2^- possède dans l'amidure Na NH_2 un rayon apparent beaucoup plus faible qu'au sein des autres amidures. Si l'on se réfère aux conclusions du chapitre IV, il est possible que cette interprétation reste valable dans le cas des amidoaluminates.

B - ETUDE PAR R.M.N. DES TETRAAMIDOALUMINATES.

Les techniques de résonance magnétique nucléaire peuvent apporter des renseignements structuraux intéressants dans la série des amidoaluminates, gallates etc... , alcalins ou alcalino-terreux.

La basse résolution (étude des bandes larges à l'état solide) permet parfois de compléter les données de la diffraction X sur la structure réticulaire et de nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet. La haute résolution a été beaucoup moins utilisée dans ce domaine car il est nécessaire d'étudier les échantillons à l'état liquide ou en solution. Cette technique offre l'avantage de fournir des renseignements sur le degré de coordination des atomes centraux, les échanges intermoléculaires et la symétrie des édifices présents en solution. Nous nous sommes donc proposé d'étudier par résonance protonique haute résolution les amidoaluminates de Na, K, Rb et Cs en solution dans l'ammoniac liquide.

Les spectres ont été réalisés sur des échantillons contenus dans des tubes scellés. Les concentrations de soluté sont voisines de 1/20ème en fraction molaire.

Le spectre du solvant NH_3 varie en fonction de la température mais son comportement est indépendant du soluté. Le signal est composé à 273 °K de 3 raies relativement fines dues au couplage $J^{14}\text{N}-\text{H}$; il s'élargit à plus basse température pour donner une raie unique à 183 °K (fig.18). Ces variations sont caractéristiques des effets de la relaxation quadrupolaire de ^{14}N .

A côté du signal NH_3 apparaît une bande plus ou moins large située à 3,83 ppm vers les champs forts par rapport au diméthylsulfoxyde. La largeur à mi-hauteur de cette bande dépend de la température et de la nature du cation de l'amidoaluminate (tableau XX). A une température donnée, la raie s'élargit dans l'ordre $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ et, pour chaque cation, elle s'affine lorsque T diminue. Cette allure spectrale est vraisemblablement dominée par l'évolution des

processus de relaxation qui impliquent l'interaction du moment quadrupolaire de ^{14}N avec les gradients de champ électrique environnants. A 273°K , la relaxation de l'azote du groupement NH_2 est suffisante dans tous les cas pour que le découplage soit réalisé ; un abaissement de T complète ce découplage. Bien qu'une compétition avec le processus d'échange de H ne soit pas exclue, il est probable que l'on peut conclure à une diminution de la symétrie des champs électriques au voisinage de NH_2 dans l'ordre $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$.

Par ailleurs, nous n'observons pas de variations notables du déplacement chimique des protons de NH_2 avec la nature du cation (Tableau XXI).

Ces résultats constituent le début d'une étude d'ensemble qui pourra trouver son accomplissement lorsque plusieurs nouvelles familles de dérivés de ce type auront été caractérisées de façon à multiplier recoupements et termes de comparaison.

M \ T °K	273	258	243	228	213	198	183
Na	20	16	14	$\simeq 14$	10	/	/
K	> 40	/	30	25	20	/	/
Rb	> 50	> 50	40	/	30	22	16
Cs	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	/

Tableau XX. – Largeur à mi-hauteur (en hertz) du signal de résonance des protons NH_2 d'une série d'amidoaluminates alcalins $\text{Al}(\text{NH}_2)_4 \text{M}$ en solution dans NH_3 liquide (solutions à 0,05 M).

Paramètres RMN M	T ° K	δNH_3 **	$J_{\text{app.}} / \Delta \nu$ *	δNH_2 **
Na	273	- 110	42	- 230
	258	- 108	40	- 230
	243	- 107	38	- 228
	228	- 105	33	- 230
	213	- 102	30	- 230
	198	- 100	25	- 230
	183	- 96	25	/
K	273	- 110	43	- 230
	243	- 105	41	- 228
	228	- 104	38	- 230
	213	- 104	32	- 228
Rb	273	- 112	44	/
	243	- 108	43	- 230
	213	- 105	40	- 230
	198	- 100	35	- 230
	183	- 96	30	- 230
Cs	273	- 112	43	/
	258	- 110	40	/
	243	- 108	35	/
	228	- 106	32	/
	213	- 103	31	/
	198	- 100	30	/

Tableau XXI.- Paramètres RMN d'une série d'amidoaluminates $\text{MAl}(\text{NH}_2)_4$ en solution dans NH_3 liquide (solutions à 0,05 M).

* Couplage apparent avant la coalescence. Largeur de la raie unique après la coalescence. Grandeurs en hertz.

** Déplacements chimiques mesurés en hertz relativement à une référence interne de diméthylsulfoxyde.

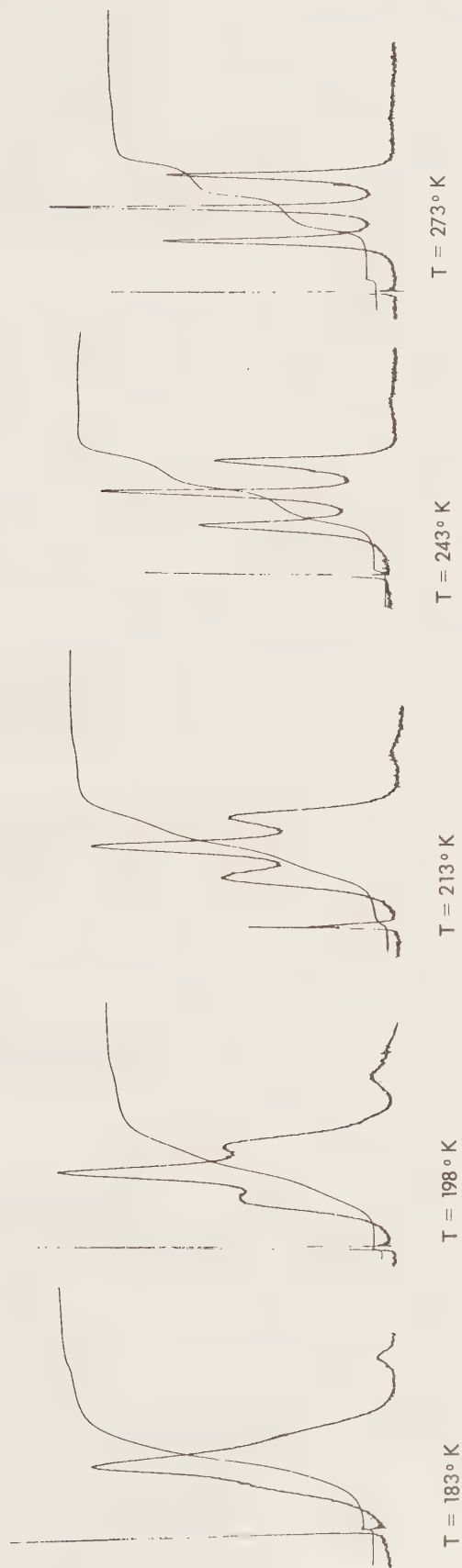


Fig. 18. — Variation (s) du spectre de résonance magnétique nucléaire de l'amidoaluminate $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_4$ en solution 0,05 M dans NH_3 liquide - Référence interne de DMSO (diméthyl sulfoxyde).

CONCLUSION

Deux préoccupations essentielles nous ont constamment guidé dans ce travail sur les amidoaluminates :

- mettre au point des méthodes de préparations simples et générales afin de limiter les difficultés inhérentes à toute manipulation dans l'ammoniac liquide, difficultés qui rendent compte dans une large mesure du faible développement de ce domaine de la chimie minérale.
- caractériser les types structuraux en vue de situer les amidoaluminates dans le contexte plus vaste des dérivés de l'aluminium et par rapport aux amidures en général.

La préparation des amidoaluminates alcalins $MAl(NH_2)_4$ a pu être réalisée par la mise en œuvre de diverses méthodes dont la meilleure trouve son origine dans l'interaction directe entre l'aluminium et les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide. Ce processus, réalisé en tubes scellés à la température ordinaire, constitue en quelque sorte une méthode de synthèse ammoniothermale, qui a conduit dans tous les cas à des échantillons monocristallins. Le dérivé du lithium peut toutefois être avantageusement préparé par ammoniolyse de l'aluminohydruure $LiAlH_4$.

Des réactions acido-basiques dans l'ammoniac liquide devaient nous mener à l'amidure $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ et à un autre type d'amidoaluminate illustré par le dérivé $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$.

Peu stables thermiquement, les amidoaluminates chauffés sous vide mènent tour à tour à des imidoaluminates $\text{MAl}(\text{NH})_2$ et au nitrure d'aluminium.

Les renseignements structuraux obtenus dérivent d'études radiocristallographiques et de mesures d'absorption infra-rouge. La spectrométrie infra-rouge a permis de préciser la nature des groupements azotés présents et de déterminer la coordinence de l'aluminium. Elle a en outre suggéré un certain nombre d'hypothèses structurales que nous avons cherché à approfondir, particulièrement pour tous ceux des dérivés étudiés qui se sont avérés amorphes aux rayons X.

Les cristaux translucides obtenus pour tous les amidoaluminates ont été étudiés par diffraction X. Toutes les mailles cristallines ont été déterminées et les groupes d'espace précisés. Trois types structuraux recouvrent la totalité des amidoaluminates. Le premier correspond à un édifice construit sur des tétraèdres $\text{Al}(\text{NH}_2)_4^-$ et des ions M^+ : étudié dans le cas particulier de $\text{CsAl}(\text{NH}_2)_4$ il se présente également dans $\text{NaAl}(\text{NH}_2)_4$, $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\alpha$ et $\text{RbAl}(\text{NH}_2)_4$. Le deuxième type est celui de $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4^\beta$: il se rattache encore à une coordinence quatre de l'aluminium mais il s'agit cette fois d'un environnement dissymétrique de l'aluminium par les groupements NH_2^- . Le troisième modèle, illustré par $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ et $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$, doit être envisagé sur la base d'octaèdres de coordination $\text{Al}(\text{NH}_2)_6$ partageant quatre puis deux sommets avec leurs voisins. Toutefois la grande instabilité thermique des amidoaluminates a été la source de nombreuses difficultés au cours des études structurales. La détermination de la structure de $\text{Na}_2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ n'a pu être menée à son terme en raison de l'identité des facteurs de diffusion atomique de Al^{+++} et de Na^+ , ceci en dépit de l'obtention et de la caractérisation de

l'amidogallate $\text{Na}_2\text{Ga}(\text{NH}_2)_5$. La coordinence 6 de l'aluminium qui caractérise de ce 3e type structural n'a pu être alors précisée que par spectrométrie infrarouge.

Les méthodes mises en œuvre pour l'élaboration des amidoaluminates ont dès à présent fait la preuve de leur caractère très général : leur transposition à de nombreux autres systèmes métalliques vient récemment d'être réalisée avec succès.



- (19) F.W. BERGSTROM.— J. Am. Soc. 46, n° 7, 1552-1558, 1924.
- (20) R. JUZA et K. OPP.— Z. Anorg. Allg. Chem. 266, 313, 1951.
- (21) R. JUZA, H. HERMANN-WEBER et K. OPP.— Z. Anorg. Allg. Chem. 284, 73, 1956.
- (22) R. JUZA, H. JACOBS et W. KLOSE.— Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 171, 1955.
- (23) R. JUZA et A. MEHNE.— Z. Anorg. Allg. Chem. 299, 41, 1959.
- (24) R. JUZA et H. SCHUMACKER.— Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 278, 1963.
- (25) P. BOUCLIER.— Thèse Bordeaux, 1969.
- (26) SCHMITZ DUMONT.— Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 307-22, 1949.
- (27) U.V. SCHMITZ DUMONT, P. SIMONS et G. BROJA.— Z. Anorg. Chem. 258, 307-322, 1949.
- (28) G.W. FOWLES.— Progress in inorg. chem. 6, 1-35.
- (29) BILLY.— Ann. Chim. 4, (13), 795, 1959.
- (30) LANG.— Ann. Chim. 1, (13), 745 à 784, 1956.
- (31) J. ROUXEL et P. PALVADEAU.— Bull. Soc. Chim. 6, 2044, 1966.
- (32) P. PALVADEAU et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim. 8, 2698, 1967.
- (33) R. JUZA, K. FASOLD and W. KUHN.— Ibid. 234, 86-96, 1937.
- (34) A.E. FINHOLT, C. HELLING, V. IMHOF, L. NIELSEN et E.J. JACOBSON.— Inorg. Chem. 2, n°3 -p.504-507, 1962.
- (35) W.L. TAYLOR, E. GRISWOLD et J. KLEINBERG.— J. Amer. Chem. Soc. 77, p. 294-298, 1954.
- (36) KRAUSE et AREND.— Ber. 56, 466, 1923.
- (37) R. JUZA et H. LIEDTKE.— Z. Anorg. Chem. 290, 205, 1957.
- (38) R. JUZA et A. MEHNE.— Z. Anorg. Chem. 299, 41, 1959.
- (39) P. HAGENMULLER, M. POUCHARD et L. RABARDEL.— Brevet CNRS 1965.
- (40) E.L. WAGNER et D.F. HORNIG.— J. Chem. Phys., 18, 296, 1950.
- (41) G.S. LANDSBERG, A.I. STATENSHTEIN, G.V. PEREGUDOR, E.A. ISRAILEVICH et L.A. NOVKSVA.— Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. 18, 669, 1954.
- (42) P. BOUCLIER et J. PORTIER.— Bull. Soc. Chim. Fr. 2, 738, 1967.
- (43) S.F. MASON.— J. Chem. Soc. p. 3619, 1958.
- (44) A. NOVAK, J. PORTIER et P. BOUCLIER.— C.R. 261, 455, 1965.
- (45) P. BOUCLIER, A. NOVAK, J. PORTIER et P. HAGENMULLER.— C.R., 263, 875, 1966.
- (46) I. NAKAGARVA, R.B. PEULAND, S. MIZUSHIMA.— Spectrochim. Acta. 9, 199, 1957.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F.W. BERGSTROM.— J. Phys. Chem. 32, 433-438, 1928.
- (2) W. TAYLOR, E. GRISWOLD and J. KLEINBERG.— J. Am. Chem. Soc. 77, 294-298, 1954.
- (3) E. WIBERG und A. MAY.— Z. Naturforsch - 10b, 230-232, 1955.
- (4) F.W. BERGSTROM.— J. Amer. Chem. Soc. 46, n° 7, 1545-1558, 1924.
- (5) F.W. BERGSTROM.— J. Amer. Chem. Soc. 45, 2788-2794, 1923.
- (6) A. FINHOLT, C. HELLING, V. IMHOF, I. NIELSEN and E. JACOBSON.— Inorg. Chem., 2, n° 3, 504-507, 1963.
- (7) R. WEISS et D. GRANDJEAN.— Acta Cryst. 17, 1329-1330, 1964.
- (8) E. THILO und W. GESSNER.— Z. Anorg. Allg. Chem. 337, 251-255, 1965.
- (9) N.C. BAENZIGER.— Acta Cryst. 4, 216-219, 1951.
- (10) B. VANDORPE et P. BARBIER.— C.R. Acad. Sc. 266, série C, 1968.
- (11) C. BROSSET.— Z. Anorg. Allg. Chem. 235, 139-147, 1937.
- (12) C. BROSSET.— Z. Anorg. Allg. Chem. 239, 301-304, 1938.
- (13) O. SCHMITZ DUMONT.— Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 175-207, 1941.
- (14) O. SCHMITZ DUMONT.— Z. Anorg. Allg. Chem. 255, 299-308, 1948.
- (15) F. FITZGERALD.— J. Amer. Chem. Soc. 29, 1692-1698, 1907.
- (16) F.W. BERGSTROM.— J. Am. Chem. Soc. 50, 652-656, 1928.
- (17) F.W. BERGSTROM.— J. Am. Chem. Soc. 48, 2848-2856, 1926.
- (18) FRANKLIN.— J. Am. Chem. Soc. 35, 1463-1470, 1913.

- (47) G. HERZBERG.— Infrared and Raman Spectra.— D. Van Norstrom Company Inc. New-York 1959.
- (48) R. JUZA et F. HUND.— Z. Anorg. Chem. 257, 13-25, 1948.
- (49) A. NOVAK, J. PORTIER.— C.R. 258 2582, 1964.
- (50) R. GUARINO et J. ROUXEL.— C.R. Acad. Sc. 264, 1488-1491, 1967.
- (51) R. GUARINO et J. ROUXEL.— Bull. Soc. Chim. 7, 2284 - 2287, 1969.
- (52) R. FREEMAN et R. RICHARDS.— Trans. Far. Soc. 52, 802, 1956.



